

**Kinetische und mechanistische Untersuchungen zum
oxidativen Abbau chlorierter Ethene unter
troposphärischen Bedingungen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der
Universität Essen

vorgelegt von
Karin Dämmer
aus Essen

Essen

Februar 2001

Tag der Disputation: 02. April 2001

Vorsitzender: Prof. Dr. Gerhard Peschel

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Zellner

2. Gutachter: Prof. Dr. Günter Schmid

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner, dem mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit unter so ausgezeichneten Arbeitsbedingungen gilt.

Herrn Prof. Dr. Günther Schmid danke ich recht herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Mein spezieller Dank gilt Herrn Dr. Ernst-Peter Röth für seine sehr hilfreichen und aufmerksamen Gespräche und die Vermittlung bei individuellen Fragestellungen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Arbeitsgruppe danke für ihre stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung, die zu einem überaus freundschaftlichen und kollegialen Arbeitsklima beigetragen haben. Insbesondere danke ich meinem Messraum- und Bürokollegen Herrn Helge Reinhardt für die sehr angenehme und freundschaftliche Atmosphäre während dieser Zeit. Bei Herrn Dr. Werner Kummer bedanke ich mich für die tägliche Beantwortung von drei Computer-Fragen und für die äußerst hilfsbereite und urteilssichere Durchsicht dieser Arbeit. Herrn Swen Wagner danke ich recht herzlich für das schnelle, kritische und kompetente Korrekturlesen der Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dirk Gründer, der mir bei der Lösung einfacher und komplizierter Fragestellungen in der Werkstatt immer hilfreich zur Seite stand. Weiterhin bedanke ich mich bei den Herren Fritz Stricker und Wilhelm Dettmer sowie den Mitarbeitern der Werkstätten unter der Leitung der Herren Klemz und Kutsch für die Unterstützung bei der Lösung kleinerer und größerer technischer Probleme.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Experimentelles	9
2.1	Experimenteller Aufbau	9
2.1.1	Das FTIR-Spektrometer	9
2.1.2	Messzellen und Gasdosiersystem	13
2.2	Verwendete Substanzen	15
2.2.1	Darstellung von Methylnitrit	15
2.2.2	Erzeugung der Hydroxylradikale.....	16
2.2.3	Darstellung von Formylchlorid	16
2.2.4	Reinheit der übrigen Gase und Chemikalien	17
2.3	Messmethodik	18
2.3.1	Beschreibung der Relativmethode.....	18
2.3.2	Quantitative IR-Spektroskopie	19
2.4	IR-Absorptionsspektren	21
3	Ergebnisse und Diskussion von Untersuchungen zum tropo- phärischen Abbau von chlorierten Ethenen	22
3.1	Vinylchlorid	22
3.1.1	OH-Radikal-induzierter Abbau.....	22
3.1.2	Chloratom-induzierter Abbau.....	35
3.2	1,1-Dichlorethen	47
3.2.1	OH-Radikal-induzierter Abbau.....	47
3.2.2	Chloratom-induzierter Abbau.....	58
3.3	<i>E</i> -1,2-Dichlorethen.....	65
3.3.1	OH-Radikal-induzierter Abbau.....	65
3.4	<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	74
3.4.1	OH-Radikal-induzierter Abbau.....	74
3.4.2	Chloratom-induzierter Abbau.....	82
3.5	Trichlorethen.....	92
3.5.1	OH-Radikal-induzierter Abbau.....	92
3.5.2	Chloratom-induzierter Abbau.....	101
3.6	Tetrachlorethen	108
3.6.2	Mechanistische Untersuchungen.....	109
3.6.3	Kinetische Untersuchungen.....	119

3.7	Troposphärische Lebensdauern chlorierter Ethene	127
3.7.1	Atmosphärische Bedeutung von Trichloressigsäure	129
4	Vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse	131
4.1	Vergleich der Kinetik	131
4.2	Vergleich der Abbaumechanismen und -produkte	136
4.2.1	Reaktion mit OH-Radikalen.....	138
4.2.2	Reaktion mit Chloratomen.....	139
5	Literaturverzeichnis	140
6	Anhang.....	150
6.1	Geschwindigkeitskonstanten.....	150
6.2	IR-Absorptionsspektren.....	157
6.3	Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten	174
6.4	Verwendete Konzentrationen	177
6.5	Verwendete Referenzsubstanzen und Geschwindigkeits- konstanten.....	177

1 Einleitung

Halogenierte Kohlenwasserstoffe sind bekannte Quellen für reaktive Chloratome in der Stratosphäre und wirken als Treibhausgase in der Troposphäre. Es existieren zahlreiche Untersuchungen über Fluorchlorkohlenwasserstoffe, die in der Troposphäre photochemisch stabil sind [Atkinson *et al.*, 1997]. Weniger dagegen ist über chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie chlorierte Ethene (Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen, *E*-1,2-Dichlorethen, *Z*-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen), bekannt. Diese sind jedoch weit verbreitete industrielle Chemikalien.

Die Monomere Vinylchlorid und 1,1-Dichlorethen werden zu 98 % als Ausgangsstoffe in der Polymerisation zur Herstellung von PVC (Polyvinylchlorid) und PVDC (Polyvinylidenchlorid) eingesetzt [BUA-Stoffbericht 33, 1988 und BUA-Stoffbericht 35, 1989]. Die Herstellung und die Verarbeitung von Vinylchlorid und 1,1-Dichlorethen erfolgt in geschlossenen Produktionskreisläufen, so dass hierbei keine bedeutenden Emissionen auftreten [BUA-Stoffbericht 33, 1988 und BUA-Stoffbericht 35, 1989].

E-1,2-Dichlorethen und *Z*-1,2-Dichlorethen sind industrielle Nebenprodukte und haben keine bedeutende direkte kommerzielle Verwendung.

Trichlorethen und Tetrachlorethen werden als Lösungsmittel hauptsächlich zur Entfettung von Metallen in der Automobilindustrie verwendet [Pearson, 1992]. Sie finden darüber hinaus Einsatz in der chemischen Reinigung. Durch das vielschichtige Anwendungs- und Verarbeitungsspektrum von Trichlorethen und Tetrachlorethen ist eine Bestimmung der globalen Emissionen dieser Substanzen schwierig, dennoch können diese durch geprüfte Produktions- und Verkaufsdaten abgeschätzt werden [McCulloch und Midgley, 1996]. Wie aus der Abbildung 1-1 zu erkennen ist, änderte sich die Emission von Trichlorethen im Zeitraum von 1988 bis 1996 nicht signifikant, wobei der Fehler auf 5 % geschätzt wird. Die mittlere globale Emission an Trichlorethen beträgt demnach pro Jahr $(241 \pm 12) \cdot 10^3$ Tonnen. Ein geringes Minimum trat 1992 - 1993 auf, das auf eine konjunkturell bedingte Rezession zurückzuführen ist. Wie aus Abbildung 1-1 auch zu erkennen ist, existieren signifikante Konzentrationsunterschiede zwischen der Nord- und der Südhemisphäre [McCulloch *et al.*, 1999].

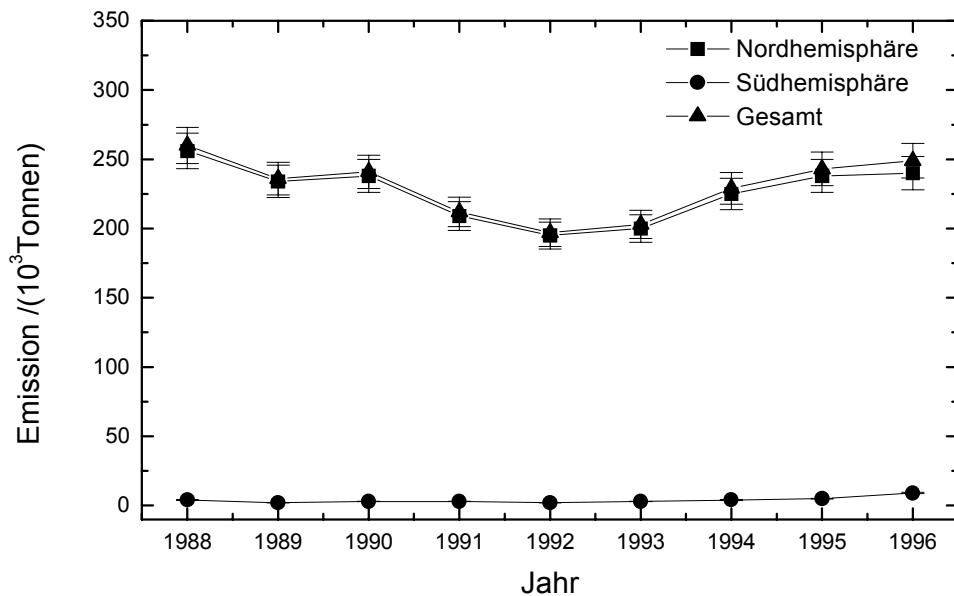


Abb. 1-1: Jährliche Emission von Trichlorethen in der Nord- und Südhemisphäre in den Jahren 1988 – 1996 [McCulloch et al., 1999].

Wie die Abbildung 1-2 zeigt, nimmt im Gegensatz zu Trichlorethen die Emission von Tetrachlorethen im gleichen Zeitraum signifikant ab. Dieser Rückgang ist auf die Beschlüsse des Montrealer Protokolls bzw. der Kopenhagener Vereinbarung zurückzuführen, die eine Reduktion von Produktion und Verbrauch bis zum Jahr 1999 auf 50 % des Wertes von 1986 forderten. Die derzeitige Emission von Tetrachlorethen beträgt $(260 \pm 12) \cdot 10^3$ Tonnen pro Jahr.

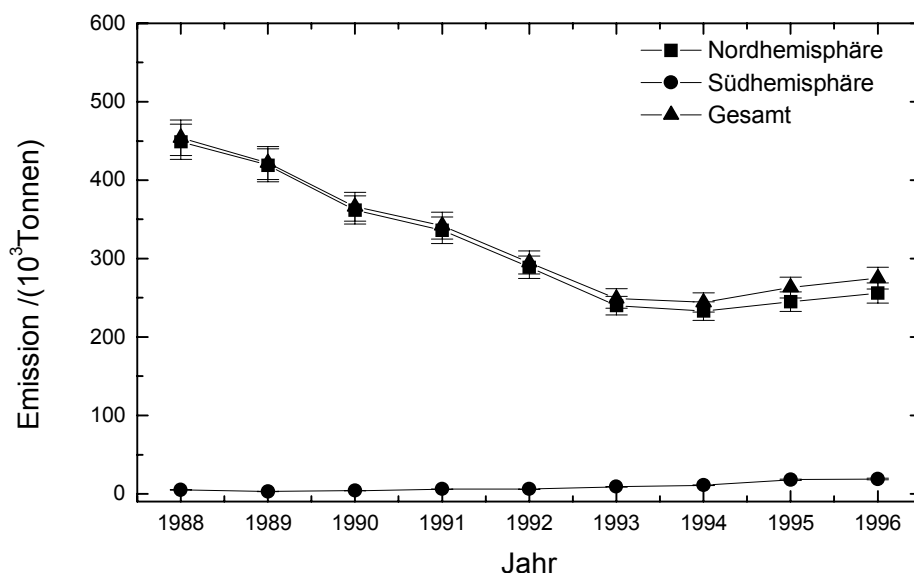


Abb. 1-2: Jährliche Emission von Tetrachlorethen in der Nord- und Südhemisphäre in den Jahren 1988 – 1996 [McCulloch et al., 1999].

Weitere Quellen für Tetrachlorethen in der Atmosphäre sind die Verbrennung von Kohle [Garcia *et al.*, 1992] und von Fahrzeugkraftstoffen [Gilli *et al.*, 1989]. Diese Quellen sind aber nicht bedeutsam gegenüber den industriellen und kommerziellen Emissionen. Neben diesen anthropogenen Quellen werden überraschenderweise auch biogene Quellen von Tetrachlorethen diskutiert [Singh *et al.*, 1996], die auf Meeresalgen zurückgehen [Abrahamsson *et al.*, 1995]. Die Quellstärke wird mit $35 \cdot 10^3$ Tonnen pro Jahr abgeschätzt, also etwa 1/10 der anthropogenen Emissionen. Die Abschätzung ist allerdings mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet.

Vinylchlorid und 1,1-Dichlorethen sind in der Atmosphäre nicht ubiquitär nachweisbar. In unmittelbarer Nähe von Produktions- und Verarbeitungsstandorten können Luftkonzentrationen von $(1 - 113) \mu\text{g}/\text{m}^3$ (62 pptv – 53 ppbv) nachgewiesen werden. Dies sind aber nur Momentproben, die nicht repräsentativ sind [BUA-Stoffbericht 33, 1988 und BUA-Stoffbericht 35, 1989]. Über E-1,2- und Z-1,2-Dichlorethen existieren keinerlei Daten über Luftkonzentrationen.

Trichlorethen und Tetrachlorethen lassen sich weltweit in der Atmosphäre nachweisen. Hohe Konzentrationen treten hierbei in Ballungs- und Industriegebieten auf. Typische Tetrachlorethenkonzentrationen in Industriegebieten liegen bei $(0,06 - 7) \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8,8 pptv – 1 ppbv). Gleichwohl wurden Spitzenwerte von $138 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (20 ppbv) in der Außenluft von chemischen Reinigungsbetrieben beobachtet.

Tabelle 1: Konzentrationen von Trichlorethen und Tetrachlorethen in Stadtluft, Mittelgebirgsluft und Landluft [Bundesumweltamt, 1997]

Substanz	Standort	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
$\mu\text{g}/\text{cm}^{-3}$								
Trichlorethen	Offenbach	2,03	2,04	1,08	0,98	0,96	0,71	0,45
	Schauinsland	0,26	0,16	0,12	0,14	0,12	0,11	0,10
	Deuselsbach	0,27	0,30	0,24	0,30	0,23	0,17	0,21
Tetrachlorethen	Offenbach	1,58	2,10	1,12	1,17	0,86	0,53	0,43
	Schauinsland	0,44	0,34	0,12	0,26	0,23	0,16	0,14
	Deuselsbach	1,53	1,38	0,65	0,88	0,93	0,76	0,77

Die Verteilung erfolgt rasch, so dass Tri- und Tetrachlorethen auch in Reinluftgebieten nachgewiesen werden können [BUA-Stoffbericht 95, 1993 und BUA-Stoffbericht 139, 1993]. Wie aus der Tabelle 1 entnommen werden kann, sind die Luftkonzentration von Trichlor- und Tetrachlorethen 1994 auf 1/6 des

Wertes von 1988 gesunken. Aufgrund des Rückgangs der Emissionen sind nur noch geringe Konzentrationsunterschiede zwischen Stadt-, Land- und Mittelgebirgsluft festzustellen.

Feldmessungen über dem Pazifik zeigen, dass die Konzentration von Tetrachlorethen, die zu allen Jahreszeiten zwischen 71°N bis 47°S gemessen wurde, (2 – 27) pptv beträgt [Wang *et al.*, 1995]. Weiterhin wurden Feldmessungen von Koppmann *et al.* [1993] durchgeführt, bei denen die Konzentrationen von Tetrachlorethen und Trichlorethen im August/September 1989 von 45°N bis 30°S bestimmt wurden. Die Konzentration von Trichlorethen beträgt in der Nordhemisphäre (Südhemisphäre) (3 ± 1) pptv ($(0,6 \pm 0,1)$ pptv) und ist somit wesentlich niedriger als die Konzentrationen von Tetrachlorethen. Diese Daten stimmen im selben Messzeitraum im Rahmen der Fehlergrenzen gut überein. Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse beider Studien.

Tabelle 2: Beobachtete Konzentrationen von Trichlorethen und Tetrachlorethen in der Nord- und Südhemisphäre über dem Pazifik.

Trichlorethen /pptv		Tetrachlorethen /pptv		Literatur
NH	SH	NH	SH	
(3 ± 1)	$(0,6 \pm 0,1)$	(13 ± 6)	$(2,7 \pm 0,4)^{*1}$	Koppmann <i>et al.</i> , [1993]
		10 (Sept.)	2 (Sept.)	Wang <i>et al.</i> , [1995]
		20 (Dez.)	2 (Dez.)	
		27 (Mrz.)	6 (Mrz.)	
		12 (Jun.)	2 (Jun.)	

*¹ August/September 1989.

Aus den Daten von Wang *et al.* [1995] können zwei wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Der beobachtete Gradient zwischen Nord- und Südhemisphäre und die geringe Konzentration in der Südhemisphäre während des gesamten Jahres zeigen, dass die Emissionen hauptsächlich in der Nordhemisphäre liegen und zudem eine jahreszeitliche Abhängigkeit aufweisen. Die Konzentration von Tetrachlorethen ist im späten Winter (März 1990) in der Nordhemisphäre am höchsten und zeigt ein Minimum im Spätsommer (September 1989). Diese jahreszeitliche Variation steht im direkten Zusammenhang mit dem Vorhandensein von Hydroxylradikalen (OH-Radikale). Deren Bildung hängt von der Luftfeuchtigkeit und Photolyseintensität von Ozon ab; die Quellstärke der OH-Radikale nimmt mit dem Sonnenstand zu. Die größere Luftfeuchtigkeit im Sommer

erhöht außerdem die Stoßfrequenz zwischen $O(^1D)$ -Atomen und Wassermolekülen, die zu den OH-Radikalen reagieren was mit der Konversion von $O(^1D)$ zu $O(^3P)$ durch Stöße mit N_2 und O_2 in Konkurrenz steht. Die jahreszeitliche Oszillation der OH-Radikale hat somit eine direkte Auswirkung auf die Tetrachlorethenkonzentration in der Atmosphäre.

Neben der Reaktion mit OH-Radikalen können chlorierte Ethene auch von Chloratomen in der Atmosphäre angegriffen werden. Die Reaktion mit Ozon ist dagegen langsam [Atkinson *et al.*, 1997] und führt trotz höherer Ozonkonzentration in der Troposphäre ($1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) zu keinem signifikanten Abbau der chlorierten Ethene. Ebenso sind die Reaktionen mit NO_3 und HO_2 nicht relevant, da sie um Größenordnungen langsamer sind als die Reaktion mit OH-Radikalen [Atkinson *et al.*, 1997]. Weiterhin kann eine Photolyse der chlorierten Ethene ausgeschlossen werden [Krüger *et al.*, 1987]. Auch die Aufnahme der chlorierten Ethene durch Wolken und Regenwasser liefert keinen signifikanten Beitrag zu deren Entfernung [Franklin, 1994].

Die Abschätzung des Abbaus durch Chloratome wird dadurch erschwert, dass keine direkten Messungen der Chloratomkonzentration in der Atmosphäre existieren. Untersuchungen von Singh und Kasting [1988] zeigen, dass die Chloratome in der Troposphäre aus der Oxidation von HCl gebildet werden ($HCl + OH \rightarrow H_2O + Cl$). Das Volumenmischungsverhältnis von HCl beträgt (35 – 70) ppt in der freien Troposphäre und (150 – 350) ppt in der maritimen Grenzschicht [Graedel und Keene, 1995], woraus eine Chloratomkonzentration von $(1 - 2) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3}$ bzw. $(5 - 10) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3}$ resultiert. Gestützt auf Untersuchungen über die Chloratombildung aus Seesalzaerosolen von Zetzsch und Behnke [1992] vermuten verschiedene Forschungsgruppen [Keene *et al.*, 1990 und Graedel und Keene, 1995], dass die Chloratomkonzentration sogar $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$ betragen könnte. Die große Variation der abgeschätzten Chlorkonzentrationen in der Troposphäre zeigt, dass die Rolle des Chloratoms in der Troposphäre bisher nicht widerspruchsfrei geklärt ist.

Es wird vermutet, dass der Chloratom-initiierte Abbau von chlorierten Ethenen zu den phytotoxischen Chloressigsäuren führt [Franklin, 1994]. Spuren von Chloressigsäuren wurden in Bodenproben, Tannennadeln und im Regenwasser gefunden. Bei Feldstudien von Frank *et al.* [1994] weisen sowohl Bodenproben als auch Tannennadeln in relativ unbelasteten Wäldern und in Bergregionen in

Deutschland Mono-, Di- und Trichloressigsäure (1 - 180 µg/kg) auf. Werte von (300 – 4300) ng/l Monochloressigsäure, (0 – 4400) ng/l Dichloressigsäure und (44 – 710) ng/l Trichloressigsäure [Müller *et al.*, 1996, Lorbeer *et al.*, 1994 und Reimann *et al.*, 1996] wurden im Regenwasser gefunden.

Die vorliegende Untersuchung soll zur Klärung verschiedener Aspekte des atmosphärischen Abbaus chlorierter Ethene dienen. Es wurde die Temperatur- und Druckabhängigkeit des einleitenden Oxidationsschritts, d. h. die Reaktion mit OH-Radikalen und Chloratomen, untersucht. Die hierbei ermittelten kinetischen Daten tragen zum Verständnis des Abbaus chlorierter Ethene in verschiedenen Regionen der Troposphäre unter Berücksichtigung der atmosphärischen Lebensdauer bei. Die Lebensdauer gibt außerdem darüber Auskunft, ob ein Interhemisphärenaustausch oder ein Eintrag in die Stratosphäre stattfinden kann. Die kinetischen Daten können darüber hinaus in klimarelevante Simulationsmodelle eingesetzt werden, wie beispielsweise in Chemie-Transportmodelle, die die räumliche und zeitliche Verteilung von Spurengasen beschreiben.

Die vorliegende Studie konzentriert sich auch auf die Art der Abbauprodukte und deren Ausbeuten, die aus dem OH-Radikal- und Chloratom-initiierten Abbau entstehen. Daraus können der Abbaumechanismus der chlorierten Ethene und die Verzweigungsverhältnisse der Produkte bestimmt werden. Weiterhin zeigt diese Studie die Ableitung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, die das Reaktionsverhalten der einzelnen chlorierten Ethene charakterisiert.

Wie aus Abbildung 1-3 zu entnehmen ist, werden chlorierte Ethene unter troposphärischen Bedingungen in einem mehrstufigen Oxidationsprozess abgebaut. Zunächst erfolgt die Addition des OH-Radikals (Chloratoms) an die C=C-Doppelbindung, wobei ein chloriertes Ethylradikal entsteht. An dieses Ethylradikal wird unter den gegebenen Versuchsbedingungen Sauerstoff angelagert. Das entstehende Peroxyradikal reagiert mit NO, wobei es in ein chloriertes Ethoxyradikal übergeht. Das entstandene Ethoxyradikal kann unter Abspaltung eines Chloratoms, durch Reaktion mit Sauerstoff oder durch C-C-Bindungsbruch zu C₂-Produkten bzw. C₁-Produkten weiterreagieren.

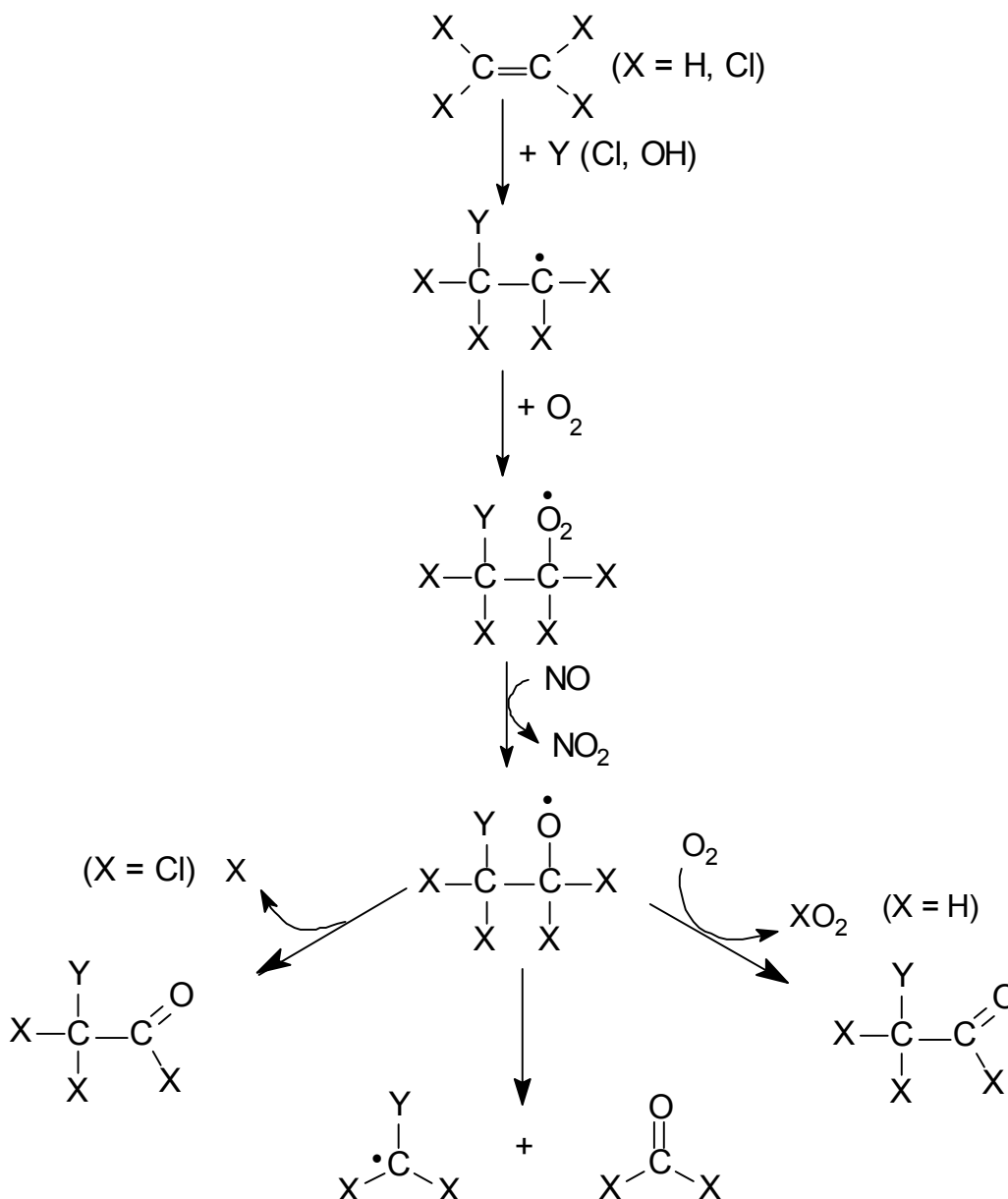


Abb. 1-3: Formales Abbauschema chlorierter Ethene in der Troposphäre.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und die mechanistischen Studien des Abbaus chlorierter Ethene wurden in einem Temperaturbereich von 246 - 295 K und in einem Druckbereich von 1 - 1000 mbar mit Hilfe von stationärer Photolyse mittels FTIR-Spektroskopie durchgeführt.

Die Untersuchung der chlorierten Ethene in der vorliegenden Arbeit wurde sehr komplex und systematisch unter Berücksichtigung der Kinetik und des Abbaumechanismus durchgeführt. Dies ist die erste Studie, die alle chlorierten Ethene zusammenhängend untersucht und dabei die troposphärisch relevanten Bedingungen einbezieht. Andere Studien [Atkinson und Aschmann, 1985, Tuazon *et al.*, 1987] sind größtenteils nur bei Zimmertemperatur, bei konstantem

1 Einleitung

Gesamtdruck oder lediglich für einzelne chlorierte Ethene durchgeführt worden. Weiterhin existierten bisher keine Daten über die temperatur- und druckabhängige Bildung der Reaktionsprodukte.

2 Experimentelles

Zusammenfassende Übersicht

Zur Untersuchung von troposphärisch relevanten Reaktionen der chlorierten Ethene stand ein Photoreaktor mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer zur Verfügung. Mit diesem Messgerät ist es möglich, Edukte, Zwischenprodukte und Endprodukte des oxidativen Abbaus der chlorierten Ethene anhand ihrer Absorptionsbanden im mittleren Infrarotbereich (MIR, 400 –7000 cm^{-1}) zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen.

Die Experimente wurden in verschiedenen Messzellen durchgeführt, die sich in Volumen, Absorptionsweglänge und Oberflächenmaterial unterscheiden. Einige Messzellen können zudem thermostatiert werden (246 - 307 K). Die Drücke lagen zwischen 1 und 1200 mbar.

2.1 Experimenteller Aufbau

2.1.1 Das FTIR-Spektrometer

Die Aufzeichnung der Interferogramme erfolgte mit Hilfe eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers der Firma Bruker (IFS 66). Die drei wichtigsten Bauteile des Spektrometers sind die Strahlungsquelle, der Strahlteiler (beam splitter) und der Detektor.

Als Strahlungsquelle dient ein Globar (Carbidstift), der aus einer leitfähigen Keramik besteht. Durch Anlegen einer Spannung wird der Globar erhitzt und arbeitet bei einer Betriebstemperatur von etwa 1500 K. Das Gehäuse wird mit Wasser gekühlt, um eine Überhitzung zu vermeiden. Das spektrale Verhalten des Globars entspricht näherungsweise dem eines schwarzen Strahlers.

Der Strahlteiler besteht aus Kaliumbromidplatte auf die eine dünne, IR-transparente Germaniumschicht hoher Brechzahl aufgedampft ist. Damit kann der Strahlteiler im Wellenzahlbereich von 40 - 40.000 cm^{-1} eingesetzt werden.

Es standen zwei Detektorentypen zur Verfügung: ein DTGS-Detektor (Deutero-tri-Glycin-Sulfat-Detektor), der zur Gruppe der pyroelektrischen Detektoren gehört. Außerdem wurde ein flüssigstickstoffgekühlter MCT-Detektor (HgCdTe-(Quecksilber-Cadminum-Tellurid)-Detektor verwendet, der zu den empfindlichen Halbleiter-Detektoren zählt und eine schnellere Ansprechgeschwindigkeit besitzt.

2 Experimentelles

Mit dem MCT-Detektor lässt sich eine Samplingrate von 100 kHz realisieren, während der DTGS-Detektor mit einer maximalen Samplingrate von 10 kHz arbeitet. Es wurde eine Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ für den MCT-Detektor gewählt, um möglichst detaillierte Informationen im Spektrum zu erhalten. Für den DTGS-Detektor wurde eine Auflösung von 2 cm^{-1} gewählt. Wegen der deutlich höheren Empfindlichkeit des MCT-Detektors gegenüber dem DTGS-Detektor wurde für Messungen in Zellen außerhalb des IR-Gerätes nur der MCT-Detektor verwendet.

Eine schematische Zeichnung des FTIR-Spektrometers, des IR-Strahlengangs und der verschiedenen Messzellen ist in Abbildung 2-1 gezeigt. Im IR-Spektrometer können Messzellen, wie die gezeigte T-Zelle, bis zu einer Länge von 230 mm installiert werden. Größere Messzellen wie der 6-l-Kolben und der 50-l-Reaktor wurden außerhalb des IR-Gerätes aufgestellt und können mit Hilfe von beweglichen Spiegeln mit dem IR-Strahl durchleuchtet werden. Um Absorptionen durch H_2O und CO_2 zu verringern, durchläuft der IR-Strahl spezielle Gehäuse, die, wie das IR-Gerät, kontinuierlich mit wasser- und kohlendioxidarmer Luft durchspült werden.

Der Durchmesser des IR-Strahls beträgt je nach verwendeter Apertur 25 bis 37 mm. Es muss dabei beachtet werden, dass Phasendifferenzen für die von der Mitte und vom Rand der Strahlungsquelle ausgehenden Teilstrahlen existieren. Je größer die emittierende Fläche ist, umso größer fallen die störenden zusätzlichen Phasendifferenzen aus. Die Apertur bestimmt somit die spektrale Auflösung und die maximale Wellenzahl im zu messenden Spektrum, d.h. mit höherer Auflösung wird bei kleinerer Blende der optische Lichtleitwert verringert, der den Strahlenfluss im Spektrometer bestimmt.

Die Temperatur im Labor wird mit einer Klimaanlage konstant auf $(295 \pm 1)\text{ K}$ gehalten. Es wird somit vermieden, dass das Hintergrundsignal des IR-Gerätes durch Temperaturschwankungen beeinflusst wird. Das Messgerät und die Messzellen stehen auf einer 10 cm dicken Granitplatte, die mit speziellen Gummikegeln (Firma Newport) von dem Tischgestell entkoppelt ist. Gesteuert wird die IR-Apparatur mit Hilfe eines handelsüblichen PC (50 MHz, 486-Prozessor), der mit „OS/2-Warp“ als Betriebssystem arbeitet. Als Steuerungssoftware wird das Programm Opus (Version 2.1, Firma Bruker) benutzt. Mit Hilfe dieser Software ist es möglich, die einzelnen Hardwarekomponenten des IR-Gerätes, wie beispielsweise das Verstellen der Umlenkspiegel oder der Apertur zu steuern.

Andererseits wird der komplette Messablauf wie auch die Auswertung der Spektren mit dieser Software durchgeführt. Es können zudem kleine Makros in die Software implementiert werden, die etwa für benutzerspezifische Messanordnungen benötigt werden. Die gemessenen Spektren werden zunächst auf der Festplatte des Computers gespeichert und zur endgültigen Archivierung auf einer CD-ROM abgespeichert. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden mindestens 4 und maximal 128 Interferogramme co-addiert, wobei die Anzahl der aufgenommenen Interferogramme durch die benötigte Zeitauflösung des jeweiligen Experiments bestimmt wurde. Die Interferogramme wurden mit einer Blackman-Harris-3-Term Apodisationsfunktion fourier-transformiert. Als zero-filling Faktor wurde bei jedem Experiment zwei gewählt und die Phasenkorrektur wurde mit den von Merz [Griffith und de Hase, 1986] entwickelten Algorithmen durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit der so erhaltenen Spektren wird mit 1 % bei Verwendung der gleichen Parameter und (5 – 7) % absolut angegeben [Griffith und de Hase, 1986].

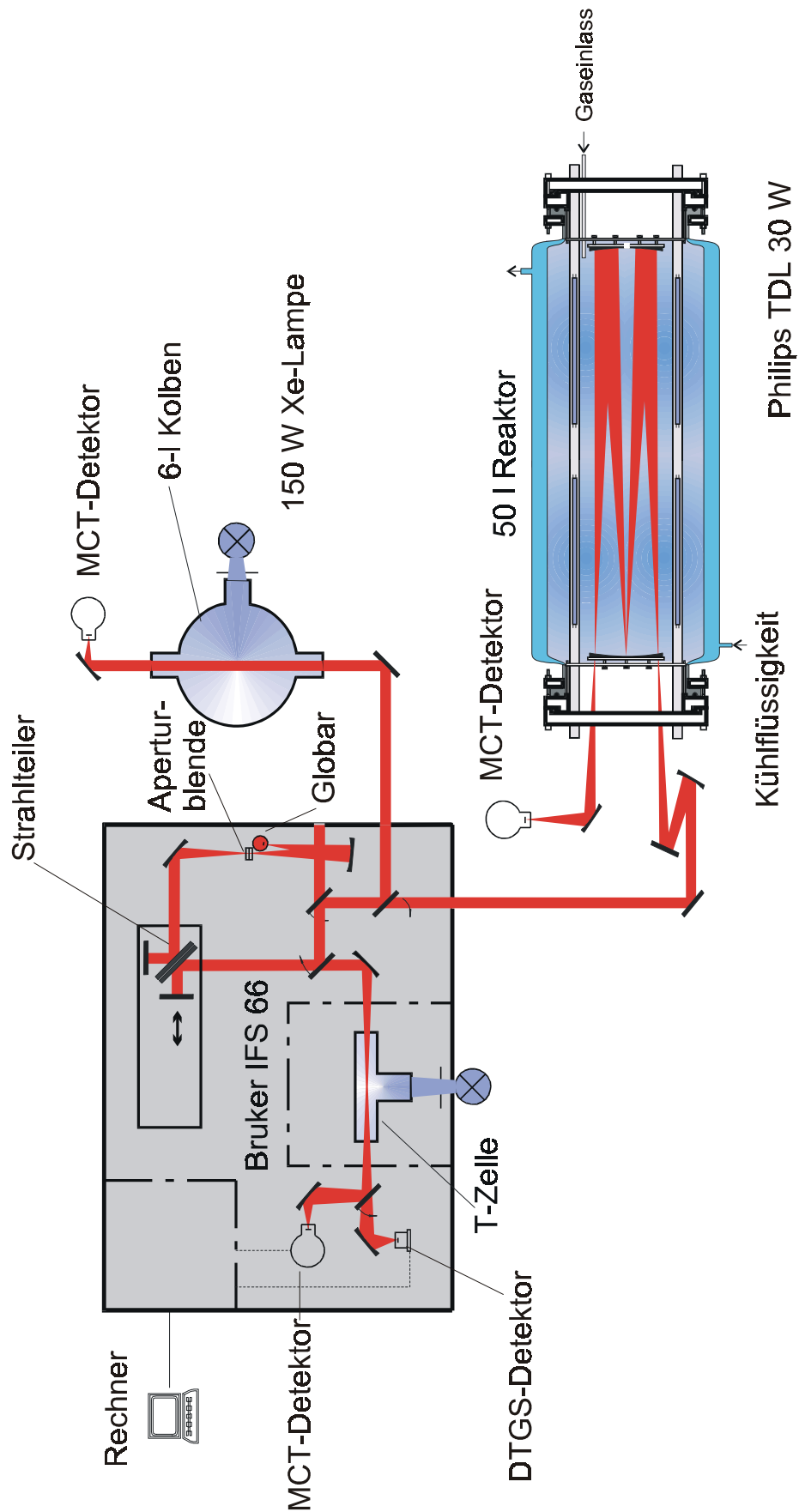


Abb. 2-1: Schematische Darstellung des FTIR-Spektrometers und der verwendeten Messzellen.

2.1.2 Messzellen und Gasdosiersystem

Für die meisten Untersuchungen wurde ein thermostatischer 50-l-Reaktor verwendet, dessen Längsschnitt in Abbildung 2-2 gezeigt ist. Dieser Reaktor ist 100 cm lang und besitzt einen Innendurchmesser von 26 cm. Das Glasrohr ist von einem 84 cm langen Mantelrohr mit einem Innendurchmesser von 28 cm umgeben, das über zwei Anschlüsse mit einem Kryostaten (Firma Haake) verbunden ist, mit dem ein Temperaturbereich von (246 – 307) K zugänglich war.

Der Reaktor wird an beiden Seiten von Aluminiumflanschen abgeschlossen, in denen sich vier symmetrische Bohrungen zur Einbringung von Quarzrohren befinden. Der eine Flansch besitzt zudem zwei Bohrungen, die IR-transparente Fenster aufnehmen können. Der Flansch auf der anderen Seite verfügt über zwei Öffnungen, von denen eine zur Aufnahme eines gasdichten Rührgerätes genutzt wird und die zweite mit einem gasdichten Glasrohr bestückt ist, das als Verbindung der Messzelle zu dem Gasdosiersystem verwendet wird. Zwischen den Flanschen des Glasrohres und den Endflanschen sind auf jeder Seite Hilfsflansche angebracht, die zur Aufhängung für das Spiegelsystem benötigt werden. Die Hilfsflansche koppeln das Spiegelsystem von den Endflanschen ab und verhindern so, dass beim Evakuieren des Reaktors eine Dejustierung der Spiegel stattfindet.

Um eine möglichst große Absorptionsweglänge zu erhalten, befindet sich eine Spiegelanordnung nach White im Reaktor, wobei der Spiegelabstand 80 cm beträgt. Die verwendeten Substrate sind goldbeschichtet und weisen eine Reflektivität > 99 % im gesamten Spektralbereich auf. Die Goldschicht ist zudem resistent gegenüber aggressiven und korrosiv wirkenden Gasen. Mit dieser Spiegelanordnung ist es möglich, 36 Durchgänge mit genügender Strahlungsintensität am Detektor zu erhalten. Daraus berechnet sich eine Absorptionsweglänge von 2880 cm.

In der Zelle befinden sich vier Quarzrohre zur Aufnahme der Photolyselampen. Für die Experimente wurden in diese Quarzrohre acht Leuchtstoffröhren TDL 30 W (Philips) eingesetzt, die einen Emissionsbereich von 310 bis 450 nm (Maximum bei 350 nm) besitzen. Die Abwärme der Leuchtstoffröhren wird durch Spülen mit Luft abgeführt. Das Spülen mit Luft verhindert zudem, dass sich bei niedrigen Temperaturen in den Quarzrohren Kondenswasser ansammelt.

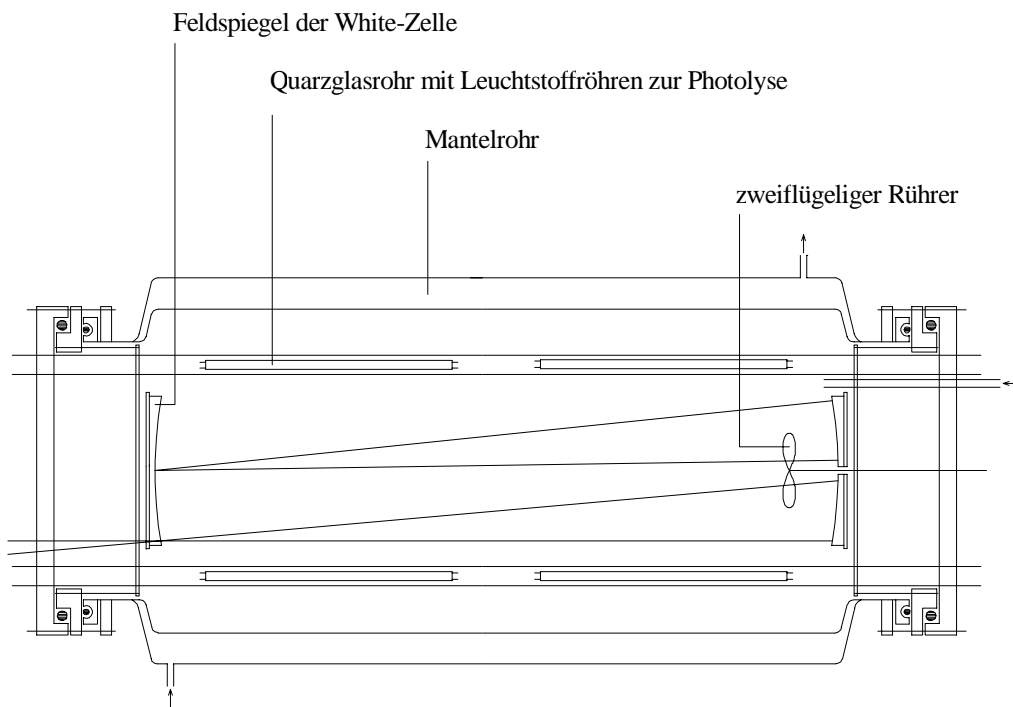


Abb. 2-2: Längsschnitt des verwendeten 50-l-Reaktors.

Das Volumen des Reaktors beträgt mit den Quarzrohren 44 l, ohne sie 50 l. Um im 50-l-Reaktor Drücke von weniger als 1 mbar einzustellen, wird ein Glaskolben mit einem definierten Volumen von 626 ml verwendet. Der Inhalt des Kolbens wird dann in den Reaktor expandiert, wobei sich der entsprechende Druck im Reaktor aus dem Volumenverhältnis von Reaktor und Kolben plus Verbindungsstück ergibt. Das Volumenverhältnis beträgt 1/70.

Neben dem 50-l-Reaktor wurden zwei weitere Messzellen (Glaskolben und Edelstahlzelle) zur Durchführung der Kalibriermessungen eingesetzt.

Es wurde ein 6 Liter fassender Glaskolben (Pyrex-Glas) verwendet, an dem T-förmig drei GI 45-Flansche angebracht sind. Zum Anschluss an das Gasdosiersystem verfügt die Zelle über zwei Young-Hähne mit Rotulex-Hülsen. Der IR-Strahl wird über einen steuerbaren Umlenkspiegel ausgekoppelt und durchläuft den Kolben nur einmal als Parallelstrahl. Die Absorptionsweglänge beträgt 34,9 cm. Die Detektion des IR-Strahls erfolgt durch einen hinter dem Kolben angebrachten MCT-Detektor.

Die Edelstahlzelle besitzt eine Absorptionsweglänge von 18,9 cm. An den Rohrenden befinden sich Edelstahlflansche zum Einbringen von IR-transparenten Fenstern. Diese Zelle wurde für Kalibriermessungen verwendet und mit speziellen Halterungen im Probenraum des IR-Gerätes installiert.

Die Messzellen werden über ein Gasdosiersystem befüllt und evakuiert. Das Gasdosiersystem wird über eine Drehschieberpumpe (Firma Leybold, Trivac D 4 A) evakuiert. Es wurden verschiedene Druckmessköpfe, die für unterschiedliche Messbereiche ausgelegt sind, eingesetzt (Sensortechnik Wiedemann, TRP-S, 0 - 10, 0 - 100, 0 - 1000 mbar; Firma MKS, Baratron 0 - 1000 mbar). Für die Evakuierung des 50-l-Reaktors wird eine Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer, Duo 30 A) eingesetzt.

2.2 Verwendete Substanzen

2.2.1 Darstellung von Methylnitrit

Methylnitrit (CH_3ONO) wird durch Veresterung von salpetriger Säure mit Methanol dargestellt. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Kühlung (Eis/ H_2O , 0°C), Thermometer, Gaseinleitungs-/Gasableitungsrohr sowie einem Tropftrichter wird zu einer Lösung von 69 g (1 mol) NaNO_2 in einem Gemisch aus 40,4 ml (1 mol) CH_3OH und 100 ml H_2O bei 0°C langsam 100 ml (0,6 mol) 32-%ige H_2SO_4 so zugegeben, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Unter ständigem Rühren wird dabei langsam ein konstanter Strom Argon durch die Lösung geleitet, so dass das entstehende Methylnitrit über das Gasableitungsrohr ausgetrieben wird. Hintereinander geschaltete Kühlfallen, gekühlt durch Methanol/Trockeneis (-78°C) und flüssigen Stickstoff (-196°C), dienen zum Ausfrieren des Produkts sowie zum Abtrennen des Methanols bzw. Wassers. Anschließend erfolgt die Reinigung des Methylnitrits durch mehrfache Vakuumdestillation. Methylnitrit ist blassgelb, hat einen Schmelzpunkt von 257 K und einen Siedepunkt von 261 K. Es kann lichtgeschützt bei -30°C mehrere Monate gelagert werden.

2.2.2 Erzeugung der Hydroxylradikale

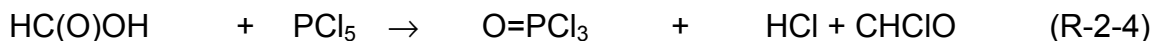
Die Erzeugung der OH-Radikale erfolgte über die Photolyse von Methylnitrit (CH_3ONO) in Gegenwart von NO. Dies ist eine geeignete Methode für die stationäre Photolyse und liefert OH-Radikale in einer Konzentration von $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

Die Bildung der OH-Radikale läuft nach folgendem Mechanismus ab:



2.2.3 Darstellung von Formylchlorid

Zur Darstellung von Formylchlorid wurde ein Verfahren von *Takeo und Matsumura* [1976] angewandt. Bei diesem Verfahren wird zunächst gasförmige Ameisensäure schnell durch ein mit Phosphorpentoxid gefülltes U-Rohr gepumpt. Die entstehenden Reaktionsprodukte werden in zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen ausgefroren.



Phosphoroxichlorid wird in der ersten Kühlfalle bei 195 K (Methanol/Trockeneis-Mischung) auskondensiert. In der zweiten Kühlfalle wird bei 77 K Formylchlorid (Sdp. $259 \pm 4 \text{ K}$, Smp. 168 K) und ein Teil des Chlorwasserstoffs (Sdp. 188 K, Smp. 159 K) ausgefroren. Durch anschließende fraktionierende Destillation können die beiden Reaktionsprodukte voneinander getrennt werden. Formylchlorid kann einige Tage bei 195 K ohne Zersetzung gelagert werden.

2.2.4 Reinheit der übrigen Gase und Chemikalien

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Gase und Chemikalien zusammengestellt, die direkt ohne weitere Reinigung verwendet wurden.

Tabelle 2-1: Lieferanten und garantierte Reinheit der direkt eingesetzten Substanzen.

Substanz	Reinheit /%	Hersteller
Stickstoff 5.0	99,9990	Messer-Griesheim
Sauerstoff 4.8	99,998	Messer-Griesheim
Synthetische Luft	Hochrein	
20,5 % O ₂ (5.5)	99,9995	Messer-Griesheim
79,5 % N ₂ (6.0)	99,99990	
Vinylchlorid	>99,5	Fluka
1,1-Dichlorethen	>99,5	Fluka
<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	>99	Fluka
<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	>97	Fluka
Trichlorethen	>99	Fluka
Tetrachlorethen	>99,9	Fluka
Chloracetylchlorid	>96	Fluka
Dichloracetylchlorid	>97	Fluka
Trichloracetylchlorid	>98	Merck
Ameisensäure	>97	Fluka
Phosgen	>99	Merck
Kohlenmonoxid	>99	Messer-Griesheim
Dimethylether	>99,2	Fluka
Ethan	>98	Messer-Griesheim
Stickstoffmonoxid	>98	Messer-Griesheim
Ethen	>99	Messer-Griesheim
Chlor (uhp)	99,99	Merck

2.3 Messmethodik

2.3.1 Beschreibung der Relativmethode

Die Geschwindigkeitskonstanten der zu untersuchenden Reaktionen wurden mit Hilfe der Relativmethode bestimmt. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass nur relative Konzentrationsänderungen bestimmt werden müssen; die Kenntnis der absoluten Konzentrationen ist nicht erforderlich. Das zu untersuchende Gasgemisch besteht hierbei aus Radikalvorläufer, Referenzsubstanz (RX) und zu untersuchender Substanz (RH), wobei die Geschwindigkeitskonstante für die Radikalreaktion mit der Referenzsubstanz (RX) bekannt ist. Die Radikale $Y\cdot$ reagieren dann mit den Substanzen entsprechend ihrer Geschwindigkeitskonstanten zu den Produkten:



Es lassen sich folgende Geschwindigkeitsgleichungen aufstellen:

$$-\frac{d[R_i]}{dt} = k_i[Y\cdot] \cdot [R_i] \quad (R_i = RH, RX) \quad (2-1)$$

$$\ln \frac{[R_i]_{t_1}}{[R_i]_{t_2}} = \int_{t_1}^{t_2} k_i[Y\cdot] dt = k_i[Y\cdot] \cdot (t_2 - t_1) \quad (2-2)$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten wird durch Umformen erhalten.

$$\frac{k_{RX}}{k_{RH}} = \frac{\ln([RX]_{t_1}/[RX]_{t_2})}{\ln([RH]_{t_1}/[RH]_{t_2})} \quad (2-3)$$

Hierbei ist $[RX]_{t_1}$ bzw. $[RH]_{t_1}$ die Konzentration beider Komponenten zum Zeitpunkt $t = t_1$. Eine Auftragung von $\ln[RX]$ gegen $\ln[RH]$ liefert dann bei Kenntnis der Referenzgeschwindigkeitskonstante die gesuchte Geschwindigkeitskonstante. Als Beispiel ist in Abbildung 2-3 die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen bei 295 K relativ zur entsprechenden Reaktion mit Ethan gezeigt.

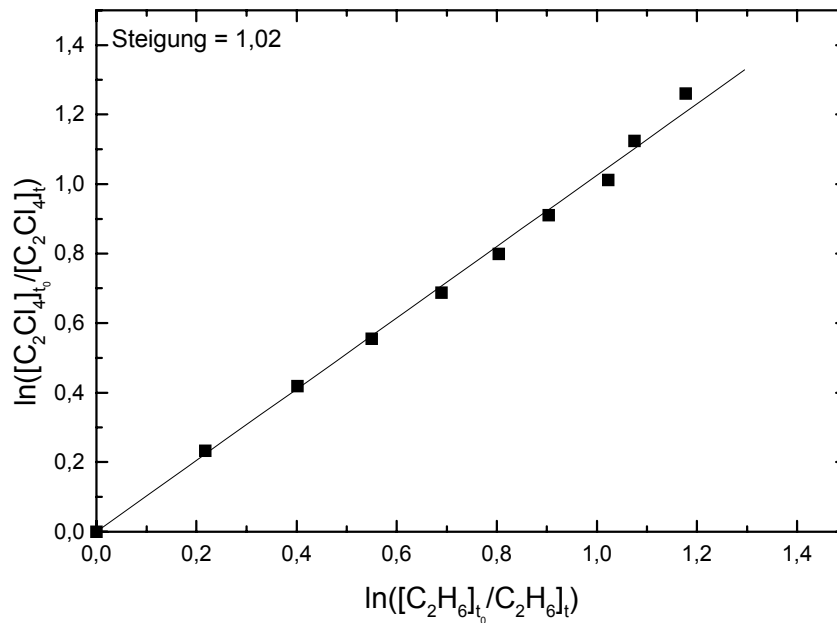


Abb. 2-3: Auftragung für die Ermittlung der gesuchten Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen relativ zu Ethan. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Die Referenzsubstanz ist so zu wählen, dass ihre Geschwindigkeitskonstante in der gleichen Größenordnung liegt wie die zu bestimmende Konstante. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass der Abbau der beiden Substanzen nur über die eingesetzten Radikale erfolgt und dass weder RH noch RX sich im Laufe der Reaktion zurückbilden. Der wesentliche Vorteil ist, dass die Konzentration der OH-Radikale nicht bekannt sein muss. Außerdem spielen Verunreinigungen, die ebenfalls mit OH-Radikalen reagieren, keine Rolle, sofern sie im Absorptionsspektrum identifiziert und von der zu untersuchenden Verbindung abgetrennt werden können.

2.3.2 Quantitative IR-Spektroskopie

Die Intensität eines Lichtstrahls nimmt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz auf dem Weg durch eine absorbierende Probe exponentiell ab:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot d \quad (2-4)$$

mit: $\sigma(\tilde{\nu})$ = wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient / cm^2
 c = Konzentration / cm^{-3}
 d = Absorptionsweglänge /cm

2 Experimentelles

Da die Struktur von Absorptionsbanden von Druck und Temperatur abhängig ist, die Fläche unter der Bande aber konstant ist, werden für bestimmte Wellenlängenbereiche ($\sigma(\tilde{\nu})$) integrale Absorptionskoeffizienten (B) als Maß für die Absorptionsstärke verwendet. In diesem Fall benutzt man die integrale Form des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$\int_{\tilde{\nu}_0}^{\tilde{\nu}_x} \ln \frac{I_0}{I} d\tilde{\nu} = A = B \cdot c \cdot d, \quad \text{wobei } B = \int \sigma(\nu) d\nu \quad [\text{cm}] \quad (2-5)$$

Der integrale Absorptionskoeffizient B ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Bandenfläche A $/\text{cm}^{-1}$ zum Produkt der Konzentration c $/\text{cm}^{-3}$ und der Absorptionsweglänge d $/\text{cm}$:

$$B = \frac{A}{c \cdot d} \quad (2-6)$$

Für die quantitative Erfassung der zu untersuchenden Spezies müssen die Absorptionskoeffizienten durch Kalibriermessungen bestimmt werden.

In Abbildung 2-4 ist das Kalibrierdiagramm für Tetrachlorethen gezeigt.

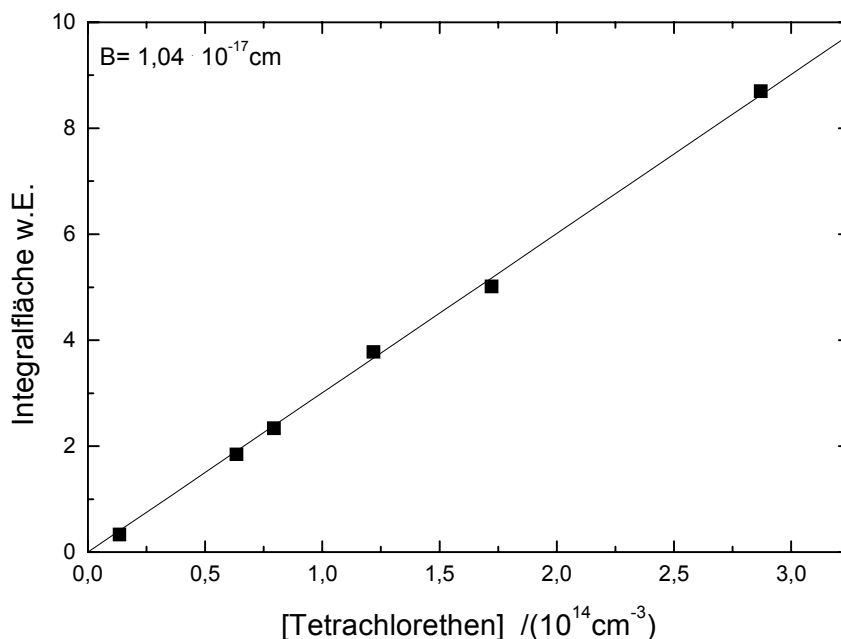


Abb. 2-4: Kalibriermessung für Tetrachlorethen in den Integrationsgrenzen $939 - 880 \text{ cm}^{-1}$. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Die quantitative Auswertung der experimentellen Spektren wird dadurch erschwert, dass sich die Banden der zu untersuchenden Substanzen zum Teil überlappen. Um dies zu vermeiden, können Spektren der störenden Substanzen

abgezogen werden, bevor eine quantitative Auswertung erfolgt. Oftmals war es bei der Untersuchung nötig, mehrere Spektren nacheinander von dem Spektrum der Gasmischung zu subtrahieren, um die Integration der interessierenden Bande durchführen zu können. Dies führt aber zu einer größeren Ungenauigkeit.

2.4 IR-Absorptionsspektren

Zur Bestimmung des oxidativen Abbaus der chlorierten Ethene ist es erforderlich, die Reinspektren der Edukte, der Endprodukte und möglicher Zwischenprodukte zu kennen. Um quantitative Aussagen über den Abbau der chlorierten Ethene machen zu können, müssen zuvor Kalibriermessungen für alle interessierenden Substanzen durchgeführt werden. Ferner müssen bei der Überschneidung von Absorptionsbanden verschiedener Substanzen die Reinspektren zur Durchführung von Spektrensubtraktionen bekannt sein. Die Aufnahme der Reinspektren und die Kalibriermessungen wurden mit dem zuvor beschriebenen FTIR-Spektrometer und den Messzellen durchgeführt. Die Absorption von Wasser im Bereich $(1300 - 1900) \text{ cm}^{-1}$ und $(3300 - 4000) \text{ cm}^{-1}$ und von Kohlendioxid im Wellenzahlbereich $(2200 - 2400) \text{ cm}^{-1}$ ließ sich trotz Spülens mit wasser- und kohlendioxidarmer Luft nicht immer vollständig vermeiden. Die ermittelten integralen Absorptionskoeffizienten sind in den Tabellen (6.31 – 6.40) aufgeführt. Im Anhang befinden sich die IR-Spektren mit den dazugehörigen Bandenlagen.

3 Ergebnisse und Diskussion von Untersuchungen zum troposphärischen Abbau von chlorierten Ethenen

3.1 Vinylchlorid

3.1.1 OH-Radikal-induzierter Abbau

3.1.1.1 Mechanistische Untersuchungen

Der oxidative Abbau von Vinylchlorid mit OH-Radikalen wurde in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und bei Gesamtdrücken von 1 – 1000 mbar untersucht. Die Konzentrationen der Reaktanden für die mechanistischen und kinetischen Untersuchungen sind im Anhang dieser Arbeit zusammengefasst.

Die folgende Abbildung zeigt die IR-Absorptionsspektren der Reaktionsmischung von Vinylchlorid und Methylnitrit in synthetischer Luft vor und nach der Photolyse bei einer Temperatur von 246 K und bei einem Gesamtdruck von 100 mbar.

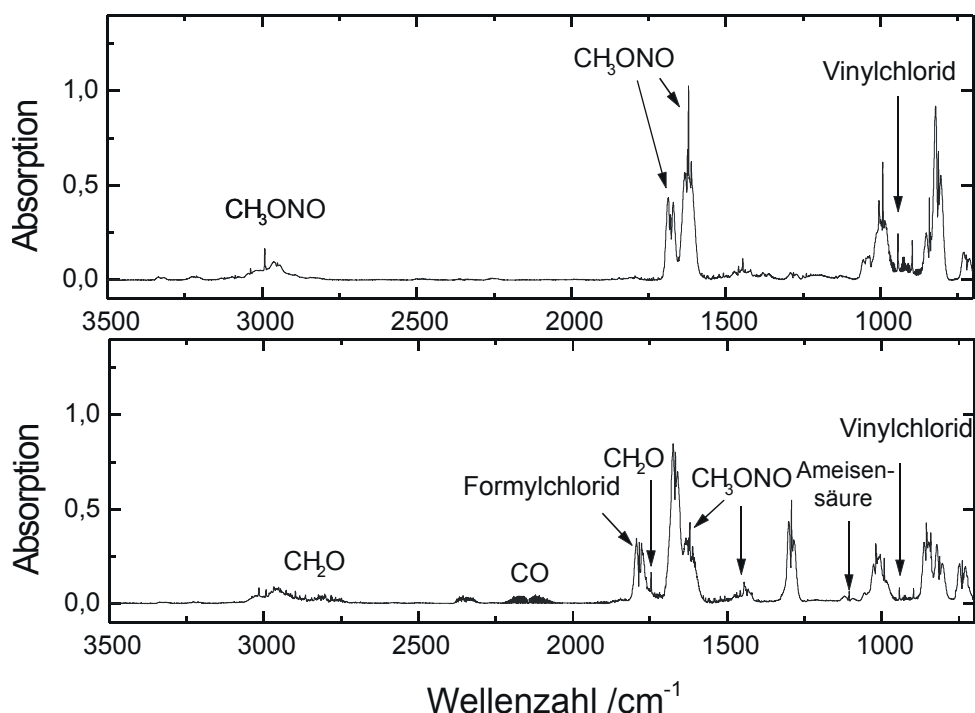


Abb. 3.1-1: IR-Absorptionsspektren aufgenommen vor der Photolyse (oben) und nach 18 min. Photolyse (unten) der Reaktionsmischung von Vinylchlorid und Methylnitrit. Experimentelle Bedingungen: T = 246 K, p_{ges.} = 100 mbar.

Die Auswertung der IR-Absorptionsspektren ergibt, dass als Oxidationsprodukte der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen Formylchlorid, Formaldehyd, Ameisensäure und CO entstanden sind.

Die quantitative Auswertung des Abbaus von Vinylchlorid mit OH-Radikalen wird im folgenden Abschnitt gezeigt. Im Anhang sind die Integrationsgrenzen und die integralen Absorptionskoeffizienten der Edukte und Produkte der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen zusammengefasst.

In Abbildung 3.1-2 ist die C-Atombilanz der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen bei einer Temperatur von 246 K und 100 mbar Gesamtdruck gezeigt. Die lineare Regression liefert eine Steigung von 0,91. Die entsprechenden C-Atombilanzen ergeben für alle Reaktionsbedingungen Werte von > 90%.

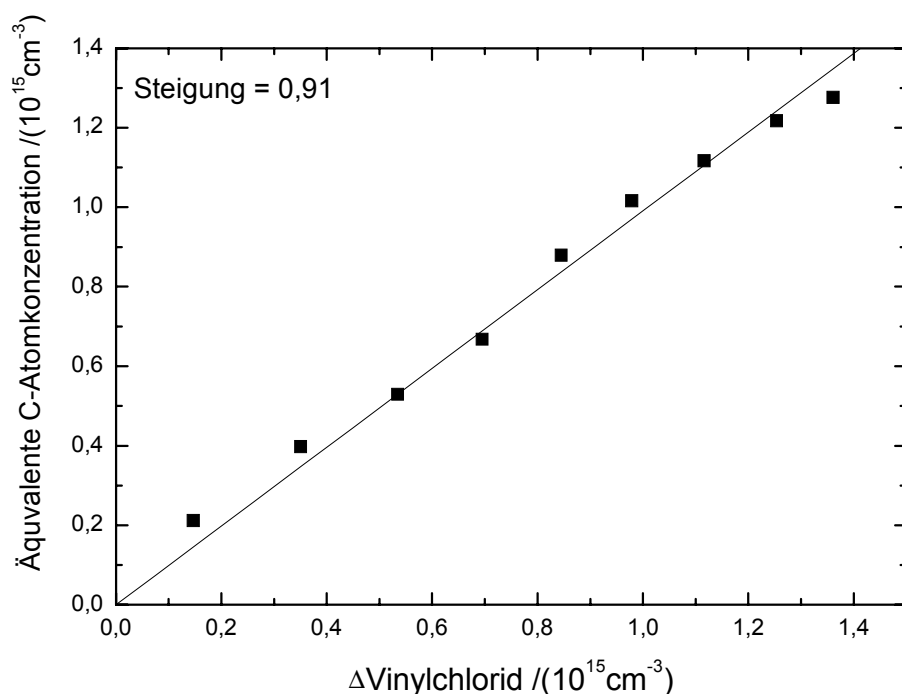


Abb. 3.1-2: C-Atombilanz der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$.

Die Abbildung 3.1-3 zeigt ein Konzentrations-Zeit-Diagramm der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen für $T = 246 \text{ K}$ und 100 mbar Gesamtdruck. Wie daraus ersichtlich ist, wird Vinylchlorid quasi linear mit der Zeit abgebaut. Nach 20 min. Reaktionszeit ist es zu 2/3 verbraucht und es haben sich die Produkte Formylchlorid, Formaldehyd, CO und Ameisensäure gebildet. Für die beiden Hauptprodukte Formylchlorid und Formaldehyd ergibt sich eine Ausbeute von $(44 \pm 7) \%$, bzw. $(37 \pm 6) \%$. CO und Ameisensäure sind Nebenprodukte mit einem Anteil von $(13 \pm 2) \%$ und $(6 \pm 1) \%$.

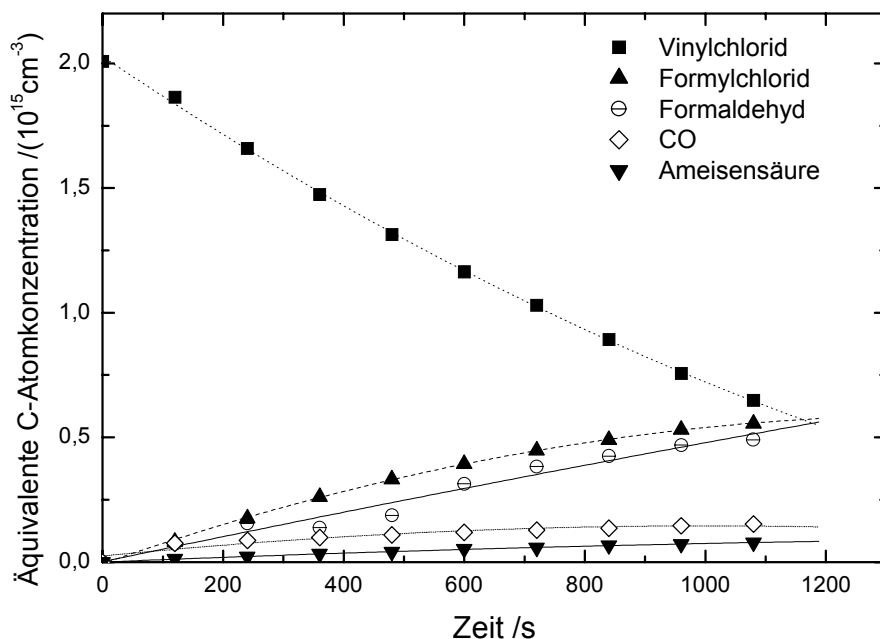


Abb. 3.1-3: Konzentrations-Zeit-Diagramm für den OH-Radikal-induzierten Abbau von Vinylchlorid. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$.

In der Tabelle 3-1 werden die Produktausbeuten der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen für 1, 10, 100 und 1000 mbar Gesamtdruck und für die verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Wie dieser Tabelle zu entnehmen ist, existiert keine signifikant temperatur- oder druckabhängige Bildung der Produkte. Es bildet sich $(40 \pm 6) \%$ Formylchlorid, und die Ausbeute von Formaldehyd liegt bei $(37 \pm 6) \%$. Bei höherem Druck zerfällt Formylchlorid stärker zu CO/HCl [Libuda et al., 1990]

Die quantitative Bestimmung von CO ist mit einem größerem Fehler verbunden, da CO als kleines Molekül eine Rotationsstruktur aufweist, die sich mit der gegebenen spektralen Auflösung des verwendeten IR-Gerätes ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) nicht vollständig auflösen lässt. Infolgedessen ergibt sich auch eine quadratische Abhängigkeit des integralen Absorptionskoeffizienten von der CO-Konzentration (siehe Tabelle 6-31).

Tabelle 3-1: Produktausbeuten für die Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen bei verschiedenen Drücken ($p_{\text{ges.}} = 1 - 1000 \text{ mbar}$) und verschiedenen Temperaturen ($T = 246 - 295 \text{ K}$) (auf 100 % normiert).

Druck	Formylchlorid	Formaldehyd	Ameisensäure	CO
/mbar	%	%	%	%
246 K				
1	46	43	3	9
10	50	38	4	8
100	44	37	6	13
1000	46	38	4	12
253 K				
1	42	35	6	17
10	44	37	5	14
100	41	39	7	13
1000	38	42	11	9
263 K				
1	38	36	12	14
10	46	36	9	9
100	47	37	6	8
1000	46	35	10	9
273 K				
1	39	39	10	12
10	42	40	6	12
100	43	33	11	13
1000	45	37	5	13
283 K				
1	42	42	3	13
10	46	39	8	7
100	44	36	8	12
1000	43	35	12	10
295 K				
1	40	36	7	17
10	41	34	11	14
100	34	37	13	16
1000	37	34	12	17

Die Bildung der Reaktionsprodukte kann unter Berücksichtigung der quantitativen Auswertung mit dem in Abbildung 3.1-4 gezeigten Reaktionsmechanismus verstanden werden.

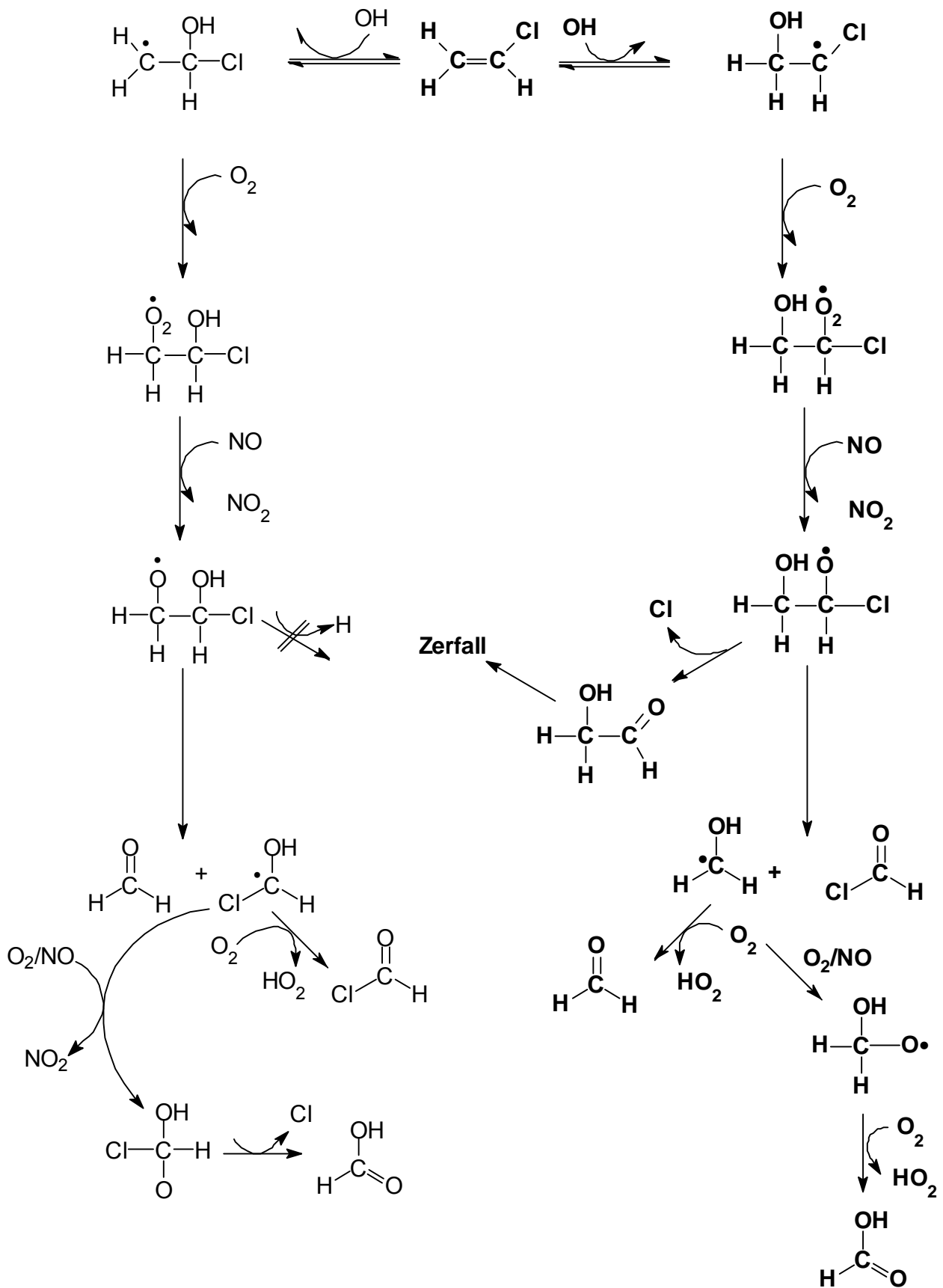
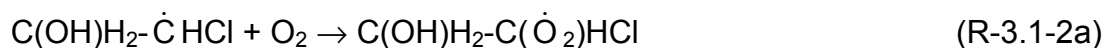


Abb. 3.1-4: Postulierter Reaktionsmechanismus des OH-induzierten Abbaus von Vinylchlorid.

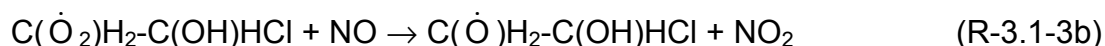
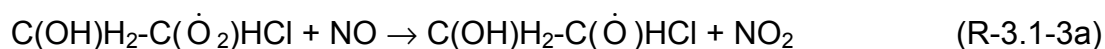
Zunächst wird das OH-Radikal an die C=C-Doppelbindung addiert, wobei im Fall des Vinylchlorids zwei Additionsprodukte möglich sind. Allerdings wird das OH-Radikal bevorzugt an das nicht chlorierte C-Atom addiert, unter Bildung des *anti*-Markovnikov-Produkts. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass der induktive (I^-) und der mesomere (M^+) Effekt des Chloratoms größer sind als die des H-Atoms, wodurch das entstehende Radikal wirksamer stabilisiert wird. Die Bildung des Addukts ist exotherm mit $\Delta H_R = -140 \text{ kJ/mol}$ [Bertrand et al., 1971].¹



Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird Sauerstoff addiert und es bilden sich Hydroxyperoxyradikale,



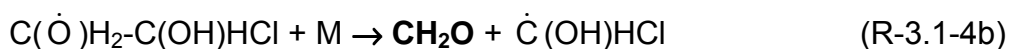
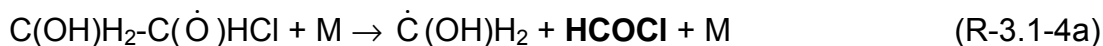
die in anschließender Reaktion mit NO in die entsprechenden β -Hydroxy-Ethoxyradikale übergehen.



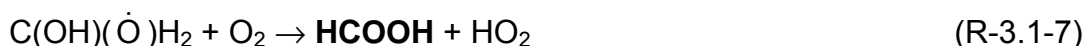
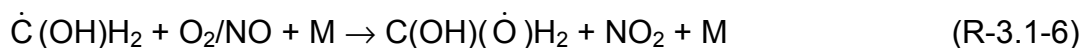
Die β -Hydroxy-Ethoxyradikale können unter C-C-Bindungsbruch oder unter Abspaltung eines Chloratoms abreagieren, wobei der C-C-Bindungsbruch thermodynamisch gegenüber der Abspaltung eines Chloratoms bevorzugt ist. Die Reaktionsenthalpie des C-C-Bindungsbruchs beträgt $\Delta H_R = -50 \text{ kJ/mol}$ und die der Cl-Abspaltung $\Delta H_R = -18 \text{ kJ/mol}$ [Bertrand et al., 1971 und Atkinson et al., 1997]. Untersuchungen von Kleindienst et al. [1989] zeigen, dass die Bildung von Chloratomen in dem OH-induzierten Abbau von Vinylchlorid maximal 4 % beträgt. Nebenreaktionen durch entstehende Chloratome können folglich ausgeschlossen werden.

¹ Die Reaktionsenthalpie ist von den analogen β -Chlorethoxyverbindungen abgeleitet worden, da davon ausgegangen werden kann, dass der induktive Effekt des Chloratoms vergleichbar sind mit dem der OH-Gruppe.

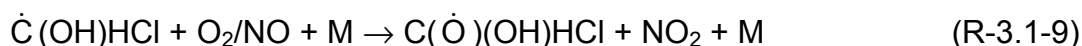
Durch C-C-Bindungsbruch entsteht Formylchlorid und ein $\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{H}_2$ -Radikal, bzw. Formaldehyd und ein $\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{HCl}$ -Radikal.



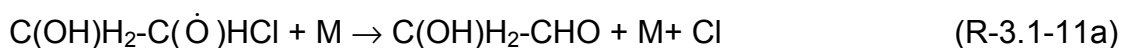
Das Hydroxymethyl-Radikal wird durch folgende Sequenzen abgebaut, wobei in Reaktion R-3.1-5 Formaldehyd und durch die Reaktionen R-3.1-6 / R-3.1-7 Ameisensäure gebildet wird. Das gebildete Formylchlorid zerfällt an der Reaktorwand zu HCl und CO [Libuda et al., 1990]. CO wurde als Produkt identifiziert.



Für das $\text{C}(\text{OH})\text{HCl}$ -Radikal kann eine ähnliche Abbausequenz auftreten, wobei Formylchlorid oder Ameisensäure gebildet werden.

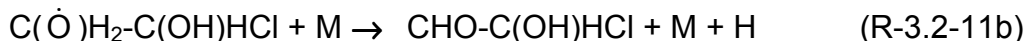


Durch Abspaltung eines Chloratoms aus dem chlorierten Hydroxy-Ethoxy-Radikal entsteht der entsprechende Aldehyd (2-Hydroxyethanal). Absorptionssignale dieser Verbindung würden im Bereich von $3500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (OH-Streckschwingung) und bei $1700 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ (C=O-Streckschwingung) erwartet, was aber nicht beobachtet wurde. Die Abspaltung eines Chloratoms



spielt somit nur eine untergeordnete Rolle im Reaktionsmechanismus, in Übereinstimmung mit der Literatur [Edney et al., 1986]. Möglicherweise zerfällt der entstehende Aldehyd (2-Hydroxyethanal), wobei Formaldehyd und CO gebildet würden. Dies wäre dennoch kein Beweis für die Bildung des Aldehyds, da Formaldehyd und CO auch aus dem oben beschriebenen C-C-Bindungsbruch entstehen.

Die entsprechende Reaktion des anderen β -Hydroxy-Ethoxyradikals wäre die Abspaltung eines H-Atoms,



welche jedoch endotherm ist $\Delta H_{\text{R}} = +10 \text{ kJ/mol}$ [Bertrand *et al.*, 1971] und somit nicht auftreten wird. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass beim Abbau von Vinylchlorid mit OH-Radikalen nur C_1 -Produkte entstehen. Stabile C_2 -Produkte werden im Abbauzyklus nicht erfasst. Die Bildung von Chloratomen im Reaktionsmechanismus [Edney *et al.*, 1986] spielt nur eine untergeordnete Rolle, so dass Nebenreaktionen von Chloratomen ausgeschlossen werden.

Um sekundäre Reaktionen der entstandenen Produkte auszuschließen, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Produkte mit den OH-Radikalen betrachtet werden. Diese werden in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Produkte mit OH Radikalen (298 K und 1000 mbar).

Radikation (200 K und 1000 mbar):		
Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	Literatur
	/ cm ³ s ⁻¹	
Formylchlorid + OH	≤ 5 · 10 ⁻¹³	[Atkinson et al., 1997]
Formaldehyd + OH	9,2 · 10 ⁻¹²	[Atkinson et al., 1997]
Ameisensäure + OH	4,0 · 10 ⁻¹³	[DeMore et al., 1997]
CO + OH	2,4 · 10 ⁻¹³	[DeMore et al., 1997]

Wie aus Tabelle 3-2 zu entnehmen ist, ist der Abbau von Formylchlorid durch OH-Radikale sehr langsam und wird mit höchstens 2 % abgeschätzt. Das Abbauprodukt der OH-induzierten Oxidation von Formylchlorid ist CO, dessen Ausbeute auch quantitativ ausgewertet wurde. Der alternativ mögliche photolytische Abbau von Formylchlorid wird ausgeschlossen, da die verwendeten Lampen ($\lambda_{\text{max.}} = 350 \text{ nm}$) keine Photolyse von Formylchlorid bewirken.

Wie aus Tabelle 3-2 ebenfalls zu entnehmen ist, sind sekundäre Reaktionen von Ameisensäure nicht signifikant für das vorliegende Reaktionssystem. Ebenso wird der Abbau von CO und Formaldehyd durch OH-Radikale im Reaktor ausgeschlossen.

3.1.1.2 Vergleich mit Literaturdaten

Tuazon et al. [1988] führten Untersuchungen bei einer Temperatur von (298 ± 2) K und einem Gesamtdruck von 980 mbar durch. Die Produktstudien wurden ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie erstellt. Die Experimente wurden sowohl in Anwesenheit und als auch bei Abwesenheit eines Chloratom-Fängers (Ethan und Dimethylether) durchgeführt, wobei Formylchlorid und Formaldehyd in etwa gleich großer Ausbeute als Hauptprodukte beobachtet wurden. Ameisensäure wurde nicht gefunden. Die C-Bilanzen sind in ihrer Studie nicht vollständig. Dies erklären sie damit, dass sie den Zerfall von Formylchlorid zu CO / HCl nicht berücksichtigt haben, der aber ein wesentlicher Bestandteil des oxidativen Abbaus von Vinylchlorid ist.

Tabelle 3-3: Produktausbeuten der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen.

Formylchlorid	Formaldehyd	Ameisensäure	CO	Literatur
I/%	I/%	I/%	I/%	
(40 ± 2)	(45 ± 2)	-	-	<i>Tuazon et al.</i> , [1988]
$(42 \pm 2)^{*1}$	(48 ± 2)	-	-	
$-^{*2}$	36	11	53	<i>Gay et al.</i> , [1976]
(40 ± 6)	(37 ± 6)	(8 ± 1)	(15 ± 2)	Diese Arbeit

*¹ Mit Radikalfänger.

*² Nach Abbildung 3 und Tabelle 1 aus *Gay et al.* [1976].

Die Untersuchungen von *Gay et al.* [1976] wurden ebenfalls mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie bei 305 K und 1013 mbar Gesamtdruck durchgeführt. Neben den OH-Radikalen waren O, O₃ und HO₂ im Reaktor vorhanden, wobei die Reaktion von Vinylchlorid mit O₃ und O-Atomen deutlich langsamer sind als die Reaktion mit OH-Radikalen ($k_{O_3 + C_2H_3Cl} = 2,45 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [*Zhang et al.*, 1983] und $k_{O + C_2H_3Cl} = 5,95 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [*Cvetanovic*, 1987]). *Gay et al.* [1976] beobachteten Formaldehyd, Ameisensäure und CO als Reaktionsprodukte. Formylchlorid dagegen wurde nicht gefunden, wohl aber dessen Zerfallsprodukte CO/HCl. Grund dafür ist die deutlich längere Reaktionszeit von 120 Minuten, die zum heterogenen Zerfall von Formylchlorid an der Reaktorwand führt [*Libuda et al.*, 1990].

Insgesamt betrachtet berücksichtigt die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Produktstudie alle Aspekte des Reaktionsmechanismus. Insbesondere wurde der

Zerfall von Formylchlorid zu CO/HCl in die Produktverteilung einbezogen und die Ausbeute von Ameisensäure wurde quantifiziert. Zusätzlichen Reaktanden, die die Produktverteilung beeinflussen können, sind im System nicht vorhanden. In der vorliegenden Arbeit wurde zudem die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Produktbildung untersucht, wobei weitere Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion gewonnen wurden (siehe oben).

3.1.1.3 Kinetische Untersuchungen

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen erfolgte mittels der Relativmethode mit Dimethylether als Referenzsubstanz. Als Geschwindigkeitskonstante für die Referenzreaktion wurde $k_{\text{Ref.} + \text{OH}} = (1,04 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-(372 \pm 33)\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gewählt [Tully und Droege, 1987].

3.1.1.4 Temperaturabhängigkeit

Die Ergebnisse von temperaturabhängigen Messungen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Vinylchlorid und OH-Radikalen bei 10 mbar ist in Abbildung 3.1-5 gezeigt. Wie daraus zu erkennen ist, variieren die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zwischen $3,9$ und $4,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Auf eine lineare Regression wurde deshalb verzichtet; die gestrichelte Linie gibt den Mittelwert an.

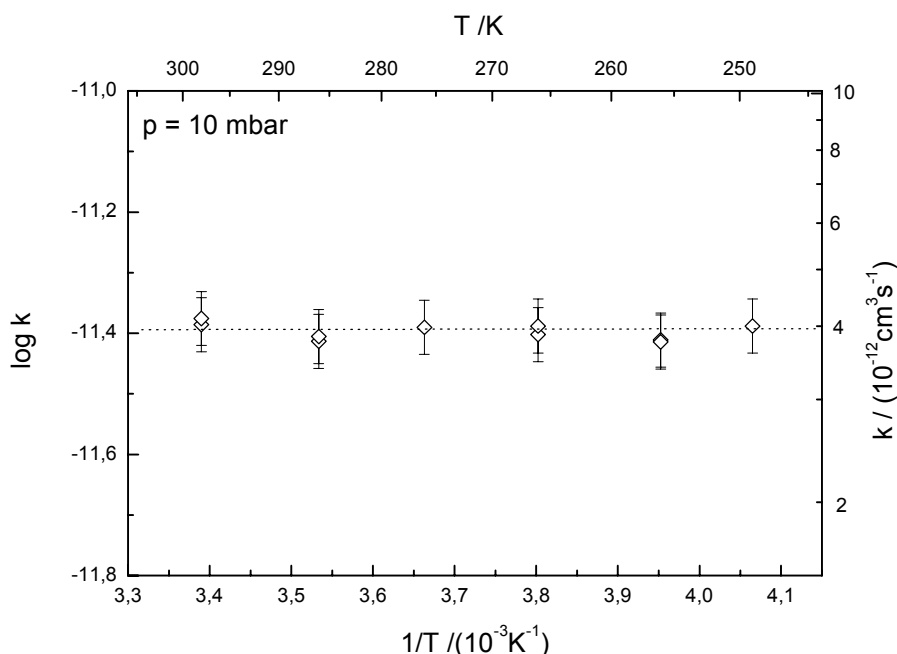


Abb. 3.1-5: Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10 \text{ mbar}$.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die entsprechenden Ergebnisse für $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$ sind in Abbildung 3.1-6 gezeigt. Wie daraus zu entnehmen ist, variieren die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zwischen $3,8$ und $4,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Auf eine lineare Regression wurde deshalb verzichtet; die gestrichelte Linie gibt den Mittelwert an.

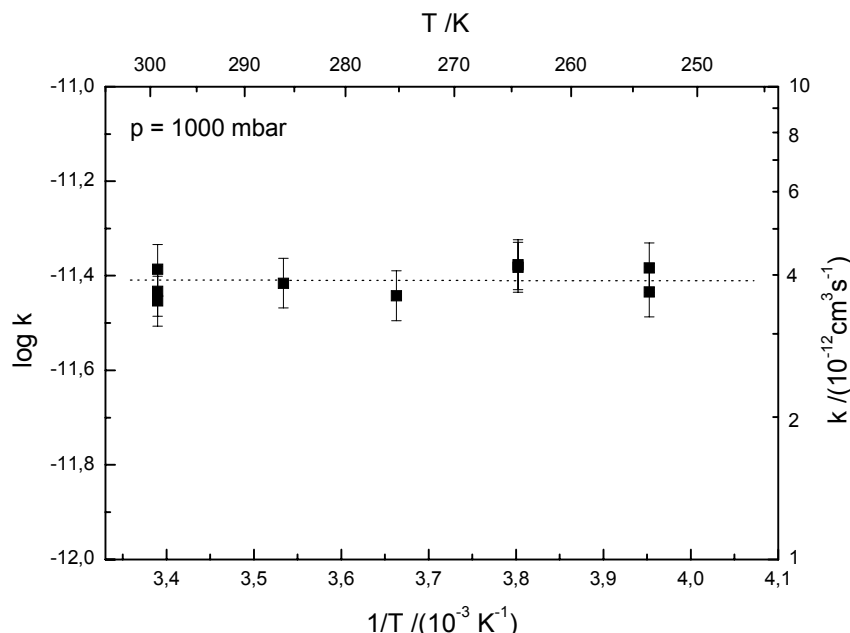
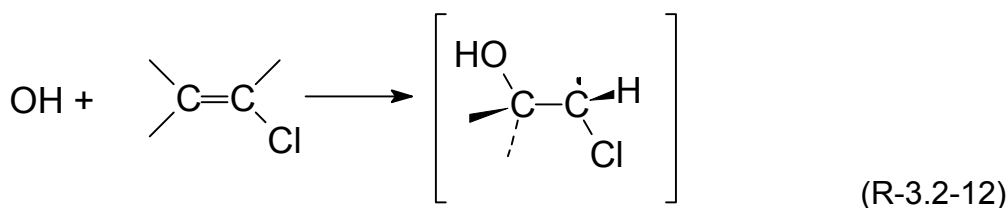


Abb. 3.1-6: Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Wie aus den Produktstudien geschlossen wurde, verläuft die Reaktion von OH-Radikalen mit Vinylchlorid unter primärer Addition des OH an die C-C-Doppelbindung. Die Geschwindigkeitskonstante liegt für diesen Prozess bei $4,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, praktisch unabhängig vom Druck (siehe unten) und von der Temperatur. Daraus lässt sich schließen, dass die OH-Addition ohne wesentliche Energieschwelle und nahe dem Hochdruckgrenzwert erfolgt. Dass die Geschwindigkeitskonstante trotz mangelnder Barriere nicht die Stoßzahl erreicht, kann durch sterische Hinderung des Additionsprozesses verstanden werden, denn das entstehende Produkt wird bevorzugt *anti*-konfiguriert sein.



Der niedrigste Energiepfad wird deshalb der sein, der das OH-Radikal aus der entsprechenden Richtung angreifen lässt.

Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen sind im Anhang (Tabelle 6.2) aufgeführt.

3.1.1.5 Druckabhängigkeit

Die Abbildung 3.1-7 zeigt die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen für 246 und 295 K in einem Bereich von 1 - 1000 mbar. Wie aus dieser Abbildung zu entnehmen ist, ist die Druckabhängigkeit nicht stark ausgeprägt und die Geschwindigkeitskonstanten variieren im Bereich von $(3,0 - 4,4) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

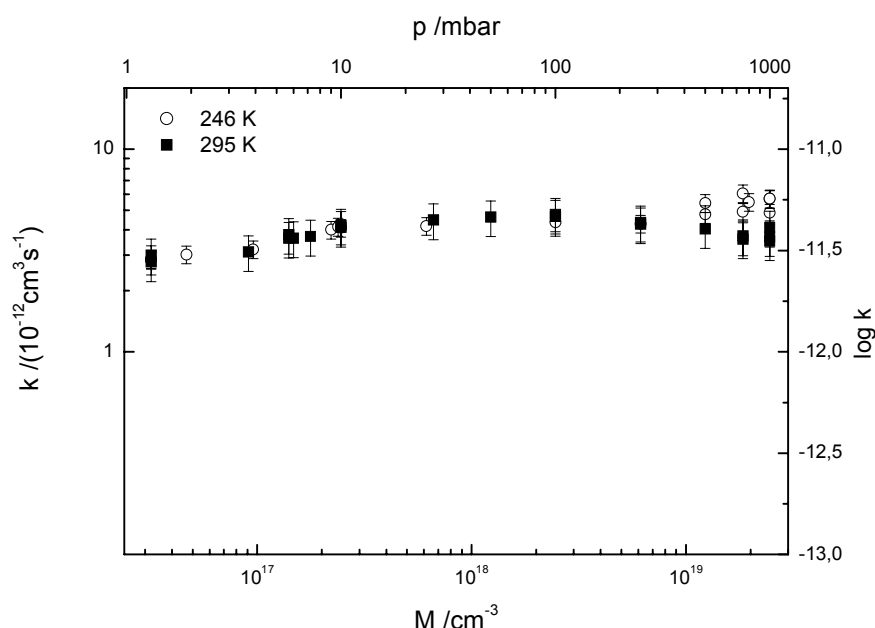


Abb. 3.1-7: Druckabhängigkeit der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246$ und 295 K , $p_{\text{ges.}} = 1 - 1000 \text{ mbar}$.

3.1.1.6 Vergleich mit Literaturdaten

Howard [1977] untersuchte die Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen bei 296 K in einem Strömungsreaktor. Bei einer Druckänderung von $9,3 \text{ mbar}$ auf $0,93 \text{ mbar}$ nahm die Geschwindigkeitskonstante von $4,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ auf $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ab. Wie aus Abbildung 3.1-8 ersichtlich, sind die Ergebnisse dieser Arbeit bei kleinen Gesamtdrücken in guter Übereinstimmung mit den Messungen in Helium von *Howard* [1977].

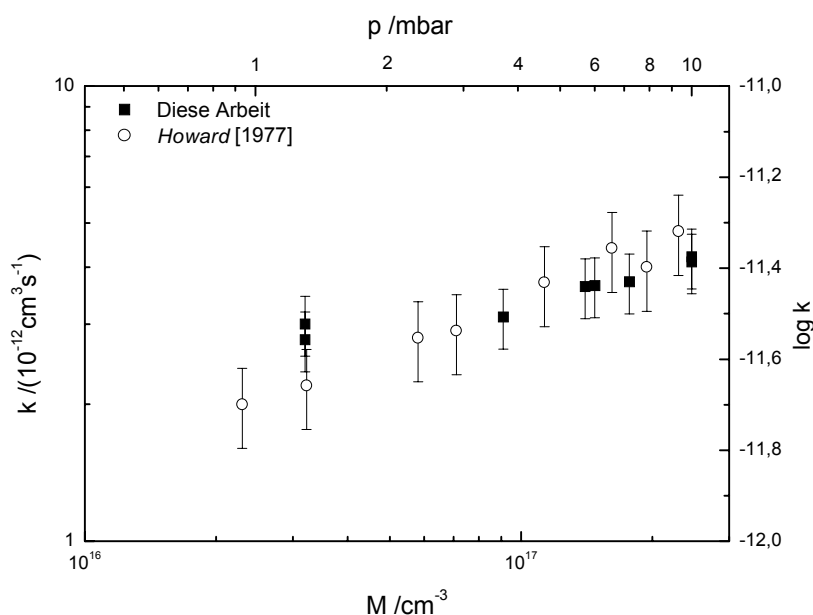


Abb. 3.1-8: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten bei 295 K gegen den Gesamtdruck im Bereich 1- 10 mbar für die Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen im Vergleich zu Messungen von Howard [1977] in Helium bei 296 K.

In Tabelle 3-4 sind die Ergebnisse dieser Arbeit und die Literaturdaten zusammengestellt.

Tabelle 3-4: Vergleich der Literaturdaten für die Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen.

Temperatur	A	E _a	k bei 298 K	Bemerkung	Literatur
Druck	$/(10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	kJ/mol	$/(10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$		
296 K 0,93 - 9,3 mbar			$(4,8 \pm 2,0)$	p-Abhängigkeit	Howard, [1977]
299 - 426 K 66, 133 mbar	1,14	-4,3	6,6	Keine p-Abhängigkeit	Perry et al., [1977]
246 - 295 K 10, 50, 1000 mbar			$(4,2 \pm 0,6)$	Keine p-Abhängigkeit bei > 10 mbar, T-unabhängig	Diese Arbeit

Die Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen wurde auch von Perry et al. [1977] mit Hilfe einer Blitzlichtphotolyse/Resonanzfluoreszenz-Methode bei Drücken von 66 und 133 mbar im Temperaturbereich von 299 – 426 K untersucht. Sie beobachteten, dass die Geschwindigkeitskonstanten in diesem Bereich druckunabhängig sind. Sie stehen damit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Allerdings ist die Geschwindigkeitskonstante für 50

mbar / $T = 295 \text{ K}$ 30 % größer als der entsprechende Wert dieser Arbeit. Die von *Perry et al.* [1977] bestimmte Aktivierungsenergie von $E_a = -4,3 \text{ kJ/mol}$ konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden.

3.1.2 Chloratom-induzierter Abbau

3.1.2.1 Mechanistische Untersuchungen

Der Chloratom-induzierte Abbau von Vinylchlorid wurde in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und bei Gesamtdrücken von 1 – 1000 mbar untersucht. Die Konzentrationen der Reaktanden, die für die mechanistischen Untersuchungen eingesetzt wurden, sind im Anhang zusammengestellt.

Die Auswertung der IR-Absorptionsspektren ergibt, dass Formylchlorid, CO und Chloracetylchlorid als Oxidationsprodukte entstehen. Ihre quantitative Auswertung wird im folgenden Abschnitt gezeigt. Die Integrationsgrenzen und die integralen Absorptionskoeffizienten der Edukte und Produkte der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen sind im Anhang erfasst.

In Abbildung 3.1-9 ist ein Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen unter Berücksichtigung der Produkte Formylchlorid, Chloracetylchlorid und CO dargestellt.

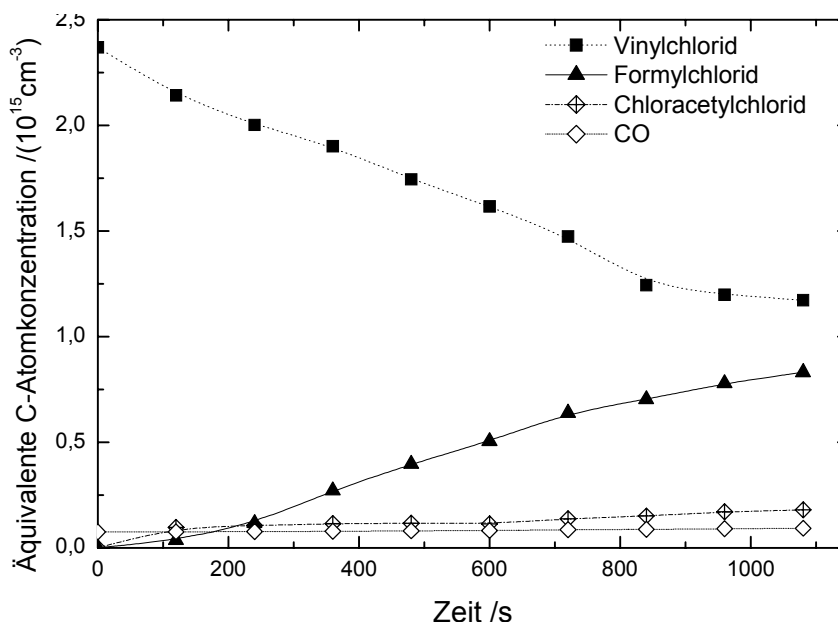


Abb. 3.1-9: Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

3 Ergebnisse und Diskussion

Nach 1080 s Reaktionszeit sind 50 % des Vinylchlorids umgesetzt. Wie aus der Abbildung 3.1-9 zu entnehmen ist, bildet sich Formylchlorid als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von $(73 \pm 10) \%$. Chloracetylchlorid und CO haben einen Anteil von $(17 \pm 3) \%$ bzw. $(10 \pm 2) \%$ an der Gesamtausbeute.

Abbildung 3.1-10 zeigt die entsprechende C-Atombilanz, wobei die lineare Regression eine Steigung von 0,91 liefert. Solche Auftragungen von C-Atombilanzen haben unter allen Reaktionsbedingungen Steigungen von $> 90 \%$.

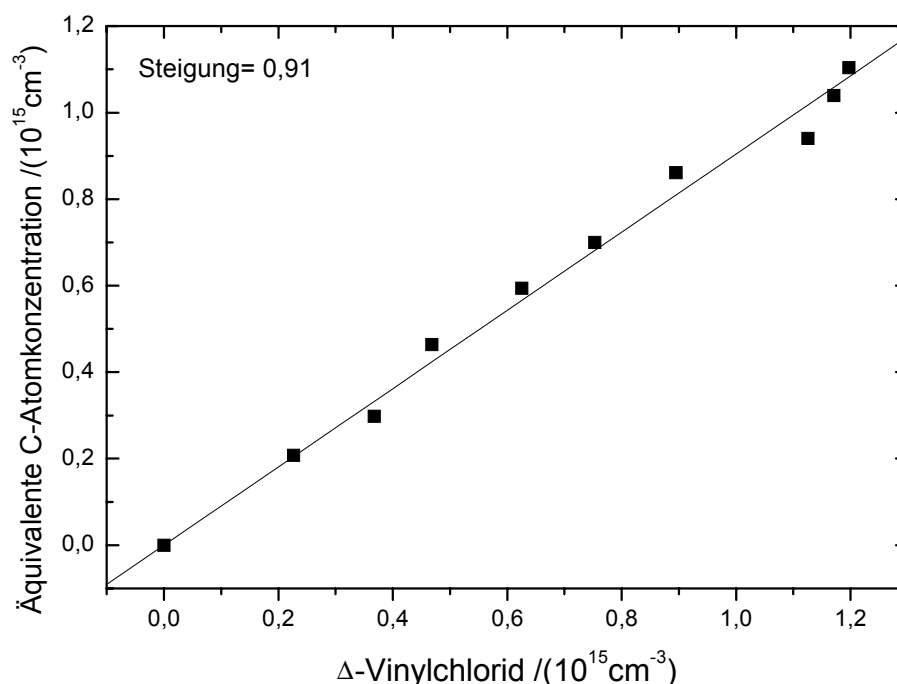


Abb. 3.1-10: C-Atombilanz der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Die Tabelle 3-5 zeigt die Produktausbeuten der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen für 10, 100 und 1000 mbar Gesamtdruck und verschiedene Temperaturen. Wie ersichtlich ist, ändert sich die Ausbeute von Formylchlorid weder mit der Temperatur noch mit dem Druck. Sie beträgt $(76 \pm 11) \%$. Die Ausbeute an Chloracetylchlorid dagegen nimmt mit steigendem Druck zu; sie ist aber nicht von der Temperatur abhängig.

Tabelle 3-5: Produktausbeuten für die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen bei T = 246 - 295 K und für die Drücke 10, 100 und 1000 mbar (auf 100 % normiert).

Druck /mbar	Formylchlorid /%	Chloracetylchlorid /%	CO /%
246 K			
10	81	9	10
100	72	15	13
1000	73	17	10
253 K			
10	78	9	13
100	81	7	12
1000	77	12	11
263 K			
10	82	7	11
100	75	9	16
1000	72	12	16
273 K			
10	80	8	12
100	77	8	17
1000	72	17	11
283 K			
10	77	11	12
100	70	14	16
1000	76	14	10
295 K			
10	79	9	12
100	78	14	8
1000	76	14	10

Die Bildung der Reaktionsprodukte kann durch den folgenden Reaktionsmechanismus verstanden werden, wobei in Abbildung 3.1-11 zunächst eine Übersicht des gesamten Abbaumechanismus gezeigt ist. Im Vergleich zur OH-induzierten Oxidation ist anzumerken, dass im Reaktionsgemisch kein NO vorhanden ist und die RO₂/RO-Konversion durch Disproportionierung erfolgt.

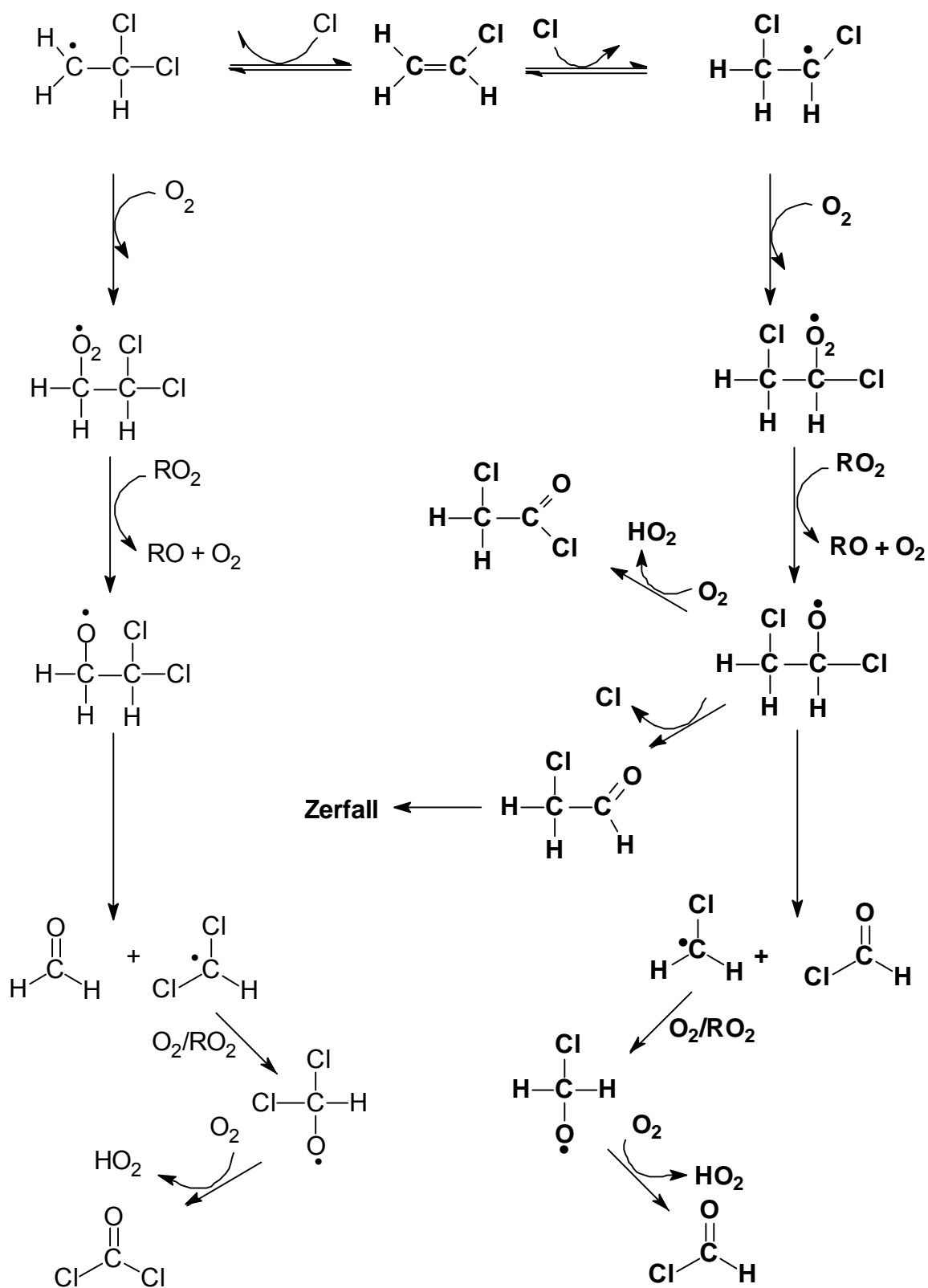
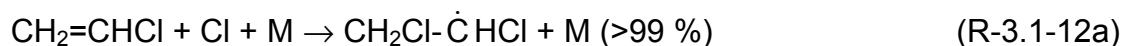
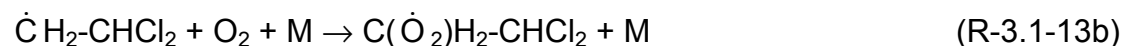
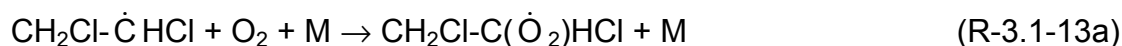


Abb. 3.1-11: Postulierter Reaktionsmechanismus der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen.

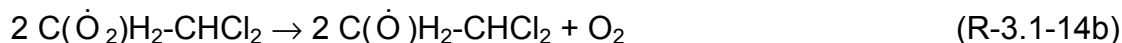
Das Chloratom wird an die C=C-Doppelbindung addiert, wobei im Fall des Vinylchlorids zwei Additionsprodukte möglich sind. Das Chloratom aber wird hauptsächlich an das nicht chlorierte C-Atom von Vinylchlorid addiert, wobei sich das *anti*-Markovnikov-Produkt bildet. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass der induktive (I^-) und der mesomere (M^+) Effekt des Chloratoms größer sind als die des H-Atoms. Durch das Chloratom kann das entstehende Radikal stärker stabilisiert werden.



Unter den gegebenen Bedingungen wird Sauerstoff addiert und es bilden sich Peroxyradikale.



Im nächsten Reaktionsschritt entstehen aus der Reaktion von zwei Peroxyradikalen unter Sauerstoffabspaltung Ethoxyradikale.



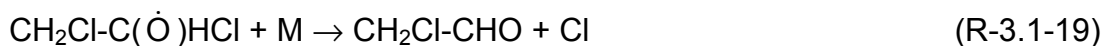
Die Ethoxyradikale können durch C-C-Bindungsbruch, durch Abspaltung eines Chloratoms oder durch Reaktion mit O_2 abreagieren. Durch C-C-Bindungsbruch entsteht aus dem in Reaktion (a) entstandenen Ethoxyradikal Formylchlorid und ein CH_2Cl -Radikal.



Das $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ -Radikal wird durch nachstehende Sequenz ebenfalls zu Formylchlorid abgebaut. Die Bildung von CO kann durch den Zerfall von Formylchlorid in CO und HCl erklärt werden.



Eine Abspaltung eines Chloratoms aus dem Ethoxyradikal kann ausgeschlossen werden, da sich hier ein Aldehyd bilden würde.

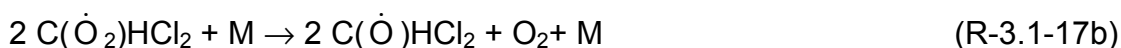
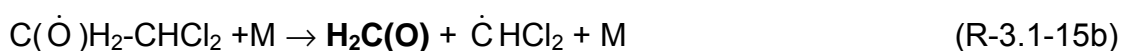


Absorptionssignale dieser Verbindung würden im Bereich 1700 – 1900 cm⁻¹ (C=O-Streckschwingung) liegen, wurden aber nicht beobachtet.

Die Reaktion des Ethoxyradikals mit Sauerstoff unter Bildung von HO₂ führt zu Chloracetylchlorid, wobei im Gegensatz zur Eliminierung eines H-Atoms die Triebkraft der Reaktion die Bildung von HO₂ ist.



Eine Chlorierung am α-C-Atom von Vinylchlorid findet nicht statt. Durch C-C-Bindungsbruch würden in diesem Falle Formaldehyd und Phosgen entstehen, was nicht beobachtet wurde.



Um den Einfluss sekundärer Reaktionen der Produkte mit Chloratomen auf die Produktverteilung abschätzen zu können, müssen ihre Reaktionsgeschwindigkeiten abgeschätzt werden (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Produkte mit Chloratomen (298 K und 1000 mbar).

Chloratomen (200 K und 1000 mbar):		
Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	Literatur
	/ cm ³ s ⁻¹	
Formylchlorid + Cl	7,8 · 10 ⁻¹³	[Atkinson et al., 1997]
Chloracetylchlorid + Cl	6,4 · 10 ⁻¹⁴	[Wallington et al., 1996]
CO + Cl	3,4 · 10 ⁻¹⁴	[Hewitt et al., 1996]

Wie aus Tabelle 3-6 entnommen werden kann, ist die Reaktion von Formylchlorid mit Chloratomen sehr langsam, so dass ein Abbau durch Chloratome nicht stattfindet. Allerdings zerfällt das gebildete Formylchlorid an der Reaktorwand zu HCl und CO [Libuda et al., 1990]. CO wurde als Produkt identifiziert. Ein Verlust von CO durch eine Reaktion mit Chloratomen wird aber ebenfalls ausgeschlossen.

Diese Reaktion von Chloracetylchlorid mit Chloratomen ist sehr langsam und hat deshalb keinen Einfluss auf dessen Verbrauch. Der alternative photolytische

Abbau von Chloracetylchlorid wird ausgeschlossen, da die verwendeten Lampen ($\lambda_{\text{max.}} = 350 \text{ nm}$) eine Photolyse von Chloracetylchlorid ($\epsilon_{\text{max.}} = 10^{-19} \text{ cm}^2$ bei 250 nm [Libuda, 1992] nicht bewirken.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass bei der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen sowohl C_1 -Produkte als auch C_2 -Produkte gebildet werden, wobei der Anteil an C_1 -Produkten deutlich überwiegt.

3.1.2.2 Vergleich mit Literaturdaten

Sanhueza und Heicklen [1975a] untersuchten die Cl-induzierte Oxidation von Vinylchlorid bei 304 K und bei Drücken zwischen 8 und 230 mbar . Sie beschreiben, dass die Bildung von Chloracetylchlorid durch zweifache Chlorierung von Vinylchlorid erfolgt. Hierfür variierten sie die Chlorkonzentration und beobachteten, dass bei einer hohen Konzentration ($2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) Chloracetylchlorid gebildet und bei niedrigeren Konzentrationen ($2,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) seine Bildung unterdrückt wird.

Die Chlorkonzentrationen der vorliegenden Untersuchung ($1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) liegen deutlich niedriger, da bei derart hohen Konzentrationen Vinylchlorid innerhalb von Sekunden vollständig abreagiert.

Die Chloracetylchloridausbeute hängt von einem zweiten Faktor ab, dem O_2/Cl_2 -Verhältnis. Bei kleinem O_2/Cl_2 -Verhältnis $24,6$ (10 mbar Gesamtdruck/ synthetische Luft mit 20% Sauerstoff), wie es in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde, tritt keine zweifache Chlorierung auf. Wie in Abbildung 3.1-11 gezeigt wurde, erfolgt die Bildung von Chloracetylchlorid durch die Reaktion von Sauerstoff mit dem entstandenen Ethoxyradikal unter Entstehung von HO_2 .

Tabelle 3-7: Produktausbeuten der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen.

Formylchlorid	Chloracetylchlorid	CO	Literatur
I/%	I/%	I/%	
74	-	25 ^{*1}	<i>Sanhueza und</i>
38	53	9 ^{*2}	<i>Heicklen, [1975a]</i>
76	14	10	Diese Arbeit

^{*1} Bei großem $[O_2]/[Cl_2]$ -Verhältnis ($18,6$) (entnommen aus Tabelle 2).

^{*2} Bei kleinem $[O_2]/[Cl_2]$ -Verhältnis ($2,2$) (entnommen aus Tabelle 2).

Wie aus der Tabelle 3-7 zu entnehmen ist, erhalten *Sanhueza und Heicklen* bei einem O_2/Cl_2 -Verhältnis von $2,2$ eine Chloracetylchloridausbeute von 53% .

3 Ergebnisse und Diskussion

Bei niedrigen Chlorkonzentrationen (großes O_2/Cl_2 -Verhältnis) stimmt die Formylchloridausbeute mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Die CO Ausbeute ihrer Arbeit wurde gaschromatographisch nach Beendigung der Reaktion bestimmt. Die in der vorliegenden Arbeit gefundene Ausbeute an CO ist nur halb so groß wie in der Untersuchung von *Sanhueza und Heicklen*. Die Bestimmung von CO ist mit einem größerem Fehler verbunden, da CO als kleines Molekül eine Rotationsstruktur aufweist, die mit Hilfe des in dieser Arbeit verwendeten FTIR-Spektrometers nicht vollständig aufgelöst werden kann.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass *Sanhueza und Heicklen* sehr hohe Chlorkonzentrationen verwendet haben, die die zweifache Chlorierung erst möglich machen und die zu einem anderen Reaktionsmechanismus führen.

3.1.2.3 Kinetische Untersuchungen

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen erfolgte mittels der Relativmethode mit Dimethylether als Referenzsubstanz. Als Geschwindigkeitskonstante für die Referenzreaktion wurde $k_{Ref. + Cl} = 1,90 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [*Jenkin et al.*, 1993] gewählt.

3.1.2.4 Temperaturabhängigkeit

Abbildung 3.1-12 zeigt die Arrheniusdiagramme für die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen für die Gesamtdrücke 10, 100 und 1000 mbar in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K.

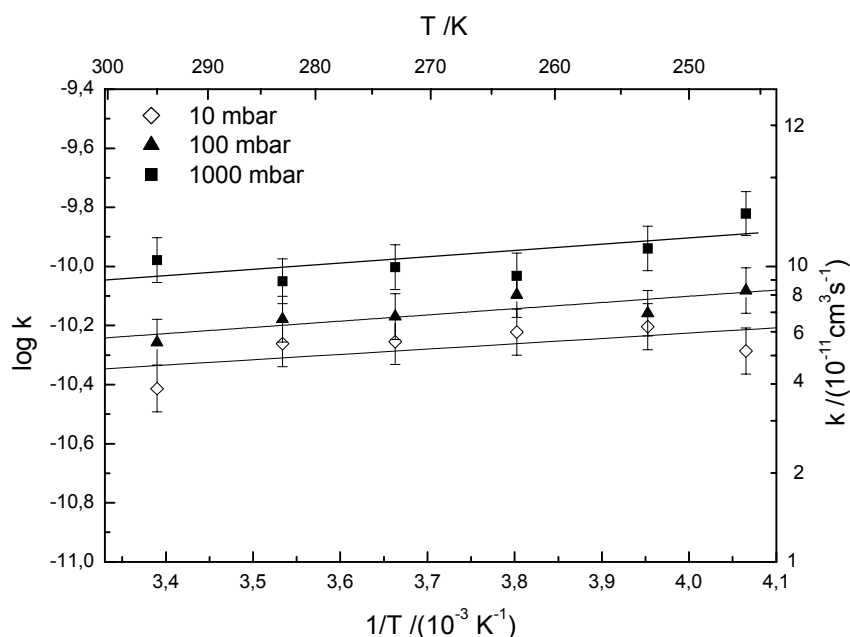


Abb. 3.1-12: Arrheniusdiagramme für die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295$ K, $p_{\text{ges.}} = 10, 100$ und 1000 mbar Gesamtdruck.

Der angegebene Fehler ist 2σ . Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen befinden sich im Anhang der vorliegenden Arbeit.

Durch lineare Regression werden folgende Arrheniusausdrücke für 10, 100 und 1000 mbar Gesamtdruck erhalten.

$$k(T)_{10 \text{ mbar}} = (1,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-11} \exp((414 \pm 263)K/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.1-1)$$

$$k(T)_{100 \text{ mbar}} = (1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \exp((484 \pm 152)K/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.1-2)$$

$$k(T)_{1000 \text{ mbar}} = (1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-11} \exp((517 \pm 270)K/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.1-3)$$

Wie aus der Abbildung 3.1-12 entnommen werden kann, besitzt die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen eine leicht negative Temperaturabhängigkeit und eine Aktivierungsenergie von $E_a = -(3,4 - 4,3) \text{ kJ/mol}$. Die negative Aktivierungsenergie für diese Reaktion kann mit Bildung eines Additions-komplexes erklärt werden. Der Additions-komplex kann entweder zurück zu den Reaktanden oder zu den Produkten reagieren. Im Niederdruckbereich sollte die Aktivierungsenergie daher stärker negativ sein als im Hochdruckbereich.

3.1.2.5 Druckabhängigkeit

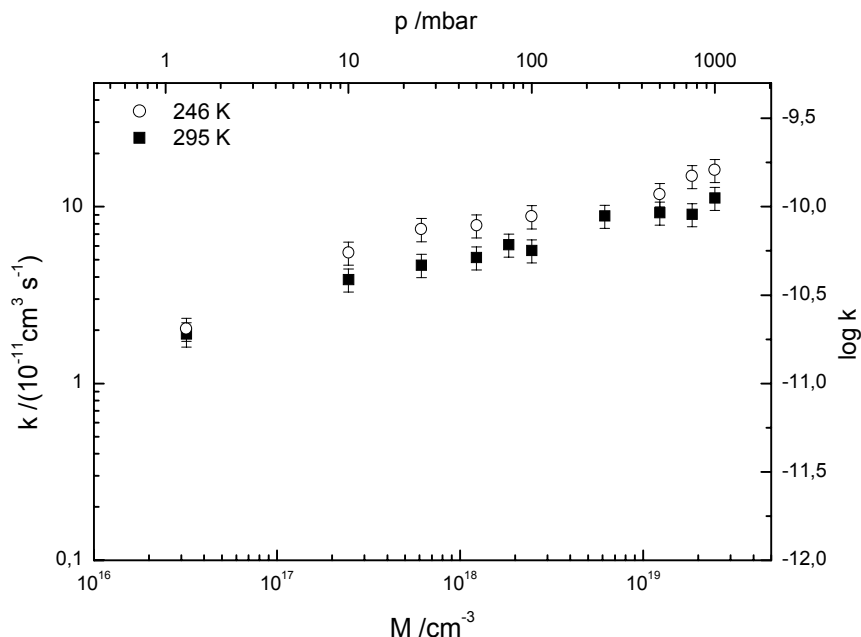


Abb. 3.1-13: Druckabhängigkeit der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246$ und 295 K, $p_{\text{ges.}} = 10 - 1000$ mbar.

Die Abbildung 3.1-13 zeigt die Druckabhängigkeit der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen für 246 und 295 K in einem Bereich von 1 – 1000 mbar. Im Gegensatz zu der Reaktion mit OH-Radikalen zeigt die Reaktion mit Chloratomen eine eindeutige Druckabhängigkeit. Die beobachtete Druckabhängigkeit ist konsistent mit der negativen Aktivierungsenergie.

3.1.2.6 Vergleich mit Literaturdaten

Es existieren verschiedene Untersuchungen über den Chloratom-induzierten Abbau von Vinylchlorid. Temperaturabhängige Messungen unter atmosphärischen Bedingungen liegen aber bisher nicht vor.

Die Geschwindigkeitskonstanten von *Kleindienst et al.* [1989] und *Atkinson und Aschmann* [1987] sind ebenfalls über eine Relativmethode bestimmt worden. In beiden Studien wurde Ethen als Referenzsubstanz verwendet. Es wurde jeweils $k_{\text{Ref.}} = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson und Aschmann, 1985] eingesetzt. Die damit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten stimmen sehr gut mit den Werten der vorliegenden Arbeit überein. Wird allerdings $k_{\text{Ref.}} = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1997] verwendet, so sind die Geschwindigkeitskonstanten der vorliegenden Arbeit um 60 % kleiner. Die mit $k_{\text{Ref.}} = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1997] bestimmten Werte liegen deutlich über den in dieser Arbeit bestimmten Werten

und den in der Literatur bekannten Daten. Der somit berechnete Wert der Reaktion von Vinylchlorid mit Cl-Atomen von $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ist größer als die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Ethen mit Chloratomen ($k = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1997]). Die Reaktivität von Vinylchlorid sollte aber aufgrund der Chlorierung geringer sein als die von Ethen.

Die Geschwindigkeitskonstanten in der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls über die Relativmethode bestimmt. Selbst bei Verwendung einer anderen Referenzgeschwindigkeitskonstante von $k_{\text{Ref.}} = 2,32 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Senkan und Quam, 1992] (siehe im Vergleich Seite 45) weichen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit deutlich von den Ergebnissen von Atkinson et al. 1997 ab.

Tabelle 3-8: Vergleich der Literaturdaten für die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen.

Temperatur Druck	A $/ (10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	E _a kJ/mol	k bei 298 K $/ (10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	Literatur
298 K 1013 mbar			1,17 ^{*1} 3,31 ^{*2}	Kleindienst et al., [1989]
298 K 980 mbar			1,27 ^{*1} 3,60 ^{*2}	Atkinson und Aschmann, [1987]
298 K 93, 3 - 5300 mbar			1,54	Iyer und Rowland, [1987]
620 – 750 K 1013 mbar	1,99	55,7	-	Schneider und Wolfrum, [1986]
352 K 26,7 – 400 mbar	-	-	0,725	Kerr und Parsonage, [1972]
313 – 406 K		-	0,581	Knox und Waugh, [1969]
298 – 423 K 66 mbar	0,052	4,1	0,0097	Ayscough et al., [1961]
246 – 295 K				
10 mbar	(0,11 ± 0,01)	-(3,4 ± 2,2)	0,386	Diese Arbeit
100 mbar	(0,11 ± 0,05)	-(4,0 ± 1,3)	0,565	
1000 mbar	(0,16 ± 0,1)	-(4,3 ± 2,2)	1,12	
1000 mbar	-	-	1,37 ^{*3}	

*¹ Mit $k_{\text{Ref.}} = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson und Aschmann, 1985].

*² Mit $k_{\text{Ref.}} = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1997].

*³ Mit $k_{\text{Ref.}} = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Senkan und Quam, 1992].

Iyer und Rowland [1987] untersuchten die Reaktion von Vinylchlorid mit ^{38}Cl im Druckbereich von 93 – 5300 mbar relativ zur Reaktion von HI. Die von ihnen

ermittelte Geschwindigkeitskonstante weist keine Druckabhängigkeit im untersuchten Bereich auf. Dies ist widerspruchsfrei zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, denn die Druckabhängigkeit ist erst bei Drücken < 100 mbar stärker ausgeprägt. Die Daten der vorliegenden Arbeit sind bei 1000 mbar Gesamtdruck vergleichbar mit den Werten von *Iyer und Rowland* [1987].

Die Geschwindigkeitskonstanten von *Kerr und Parsonage* [1972] und *Knox und Waugh* [1969] liegen in der gleichen Größenordnung wie die Daten der vorliegenden Arbeit. Im Gegensatz dazu weichen die Werte von *Ayscough et al.* [1961] deutlich von den Werten dieser Arbeit ab.

Die Aktivierungsenergie von $E_a = 55,2$ kJ/mol, die *Schneider und Wolfrum* [1986] bestimmt haben, ist auf die Abstraktion eines H-Atoms unter Bildung von HCl zurückzuführen. Diese Reaktion tritt nur bei höheren Temperaturen auf und ist nicht relevant für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

3.2 1,1-Dichlorethen

3.2.1 OH-Radikal-induzierter Abbau

3.2.1.1 Mechanistische Untersuchungen

Untersuchungen zum oxidativen Abbau von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen wurden in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und bei Gesamtdrücken von 1 – 1000 mbar durchgeführt. Die Konzentrationen der Edukte, die für die mechanistischen Untersuchungen eingesetzt wurden, sind im Anhang zusammengefasst.

Die Auswertung der IR-Absorptionsspektren ergibt, dass die Produkte Phosgen, Formaldehyd, Ameisensäure und Chloracetylchlorid entstanden sind. Die Integrationsgrenzen und die integralen Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen sind im Anhang zusammengefasst.

In Abbildung 3.2-1 ist die C-Atombilanz der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei einer Temperatur von 246 K und 100 mbar Gesamtdruck gezeigt. Die lineare Regression liefert eine Steigung von 0,99.

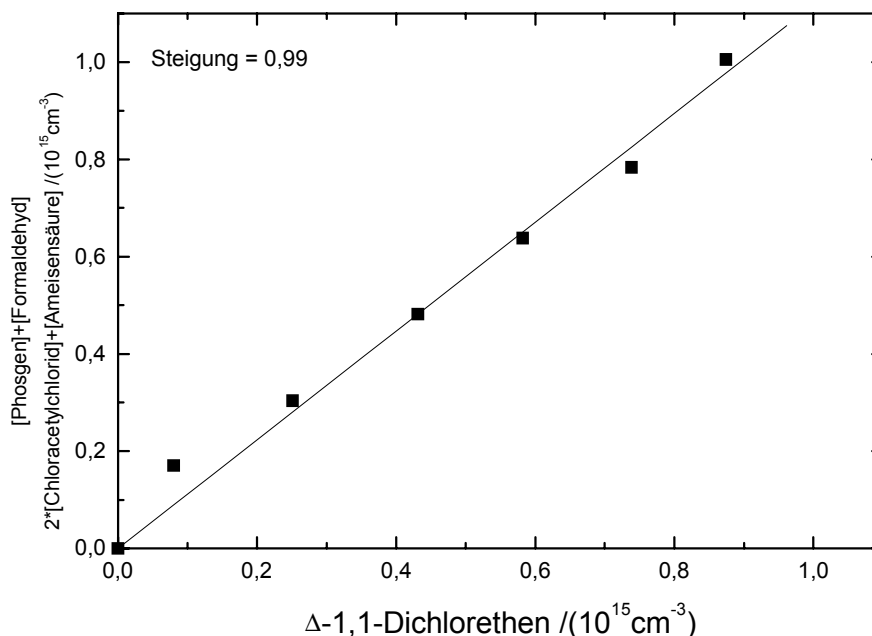


Abb. 3.2-1: C-Atombilanz der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: T = 246 K, $p_{\text{ges.}} = 100$ mbar.

Die C-Atombilanzen ergeben unter allen Reaktionsbedingungen Werte von >90 %. Die Abbildung 3.2-2 zeigt ein entsprechendes Konzentrations-Zeit-Diagramm.

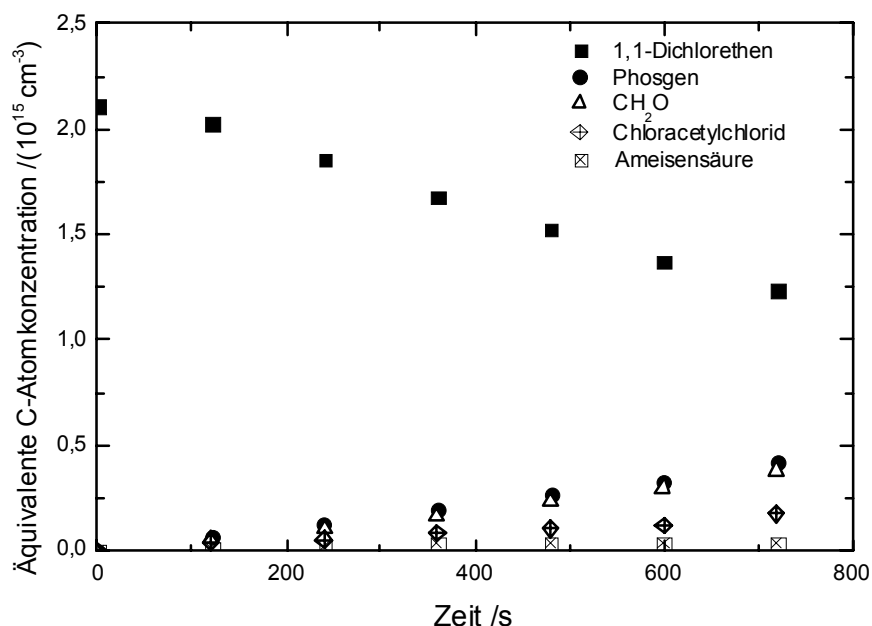


Abb. 3.2-2: Konzentrations-Zeit-Diagramm für den OH-induzierten Abbau von 1,1-Dichlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$.

Wie zu erkennen, ist die Hälfte von 1,1-Dichlorethen nach 760 s Photolyse abgebaut. Als Hauptprodukte bilden sich Phosgen und Formaldehyd mit einer Ausbeute von $(42 \pm 6) \%$ bzw. $(37 \pm 6) \%$. Chloracetylchlorid und Ameisensäure sind Nebenprodukte mit einem Anteil von $(16 \pm 2) \%$ und $(5 \pm 1) \%$.

In der Tabelle 3-9 sind die Ausbeuten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen für 1 - 1000 mbar Gesamtdruck aufgeführt. Die Ausbeute an Phosgen und Formaldehyd ist im Rahmen der Fehlergrenzen temperatur- und druckunabhängig. Es bilden sich $(45 \pm 7) \%$ Phosgen und $(30 \pm 5) \%$ Formaldehyd. Die Ausbeuten von Ameisensäure und Chloracetylchlorid weisen ebenfalls keinen signifikanten Trend mit dem Druck und der Temperatur auf und liegen bei $(8 \pm 2) \%$ bzw. $(9 \pm 2) \%$.

Tabelle 3-9: Produktausbeuten für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei verschiedenen Gesamtdrücken und verschiedenen Temperaturen (T = 246 - 295 K) (auf 100 % normiert).

Druck / mbar	Phosgen / %	Formaldehyd / %	Ameisensäure / %	Chloracetylchlorid / %
246 K				
1	44	40	4	12
10	46	41	5	8
100	42	37	5	16
1000	44	38	6	12
253 K				
10	41	27	15	17
100	48	38	10	4
1000	48	37	11	4
263 K				
1	44	36	8	12
10	42	34	13	15
100	46	37	9	8
1000	49	35	14	3
273 K				
1	41	39	3	17
10	48	42	6	4
100	47	33	13	7
1000	46	31	15	8
283 K				
1	42	35	7	16
10	49	32	16	3
100	46	38	8	8
1000	45	32	13	10
295 K				
1	36	35	5	24
10	34	25	10	31
100	36	32	5	22
1000	31	24	7	38

Die Bildung dieser Reaktionsprodukte kann durch den folgenden Reaktionsmechanismus verstanden werden, wobei in Abbildung 3.2-3 der gesamte Reaktionsmechanismus gezeigt wird, der im Anschluss daran detailliert erläutert wird.

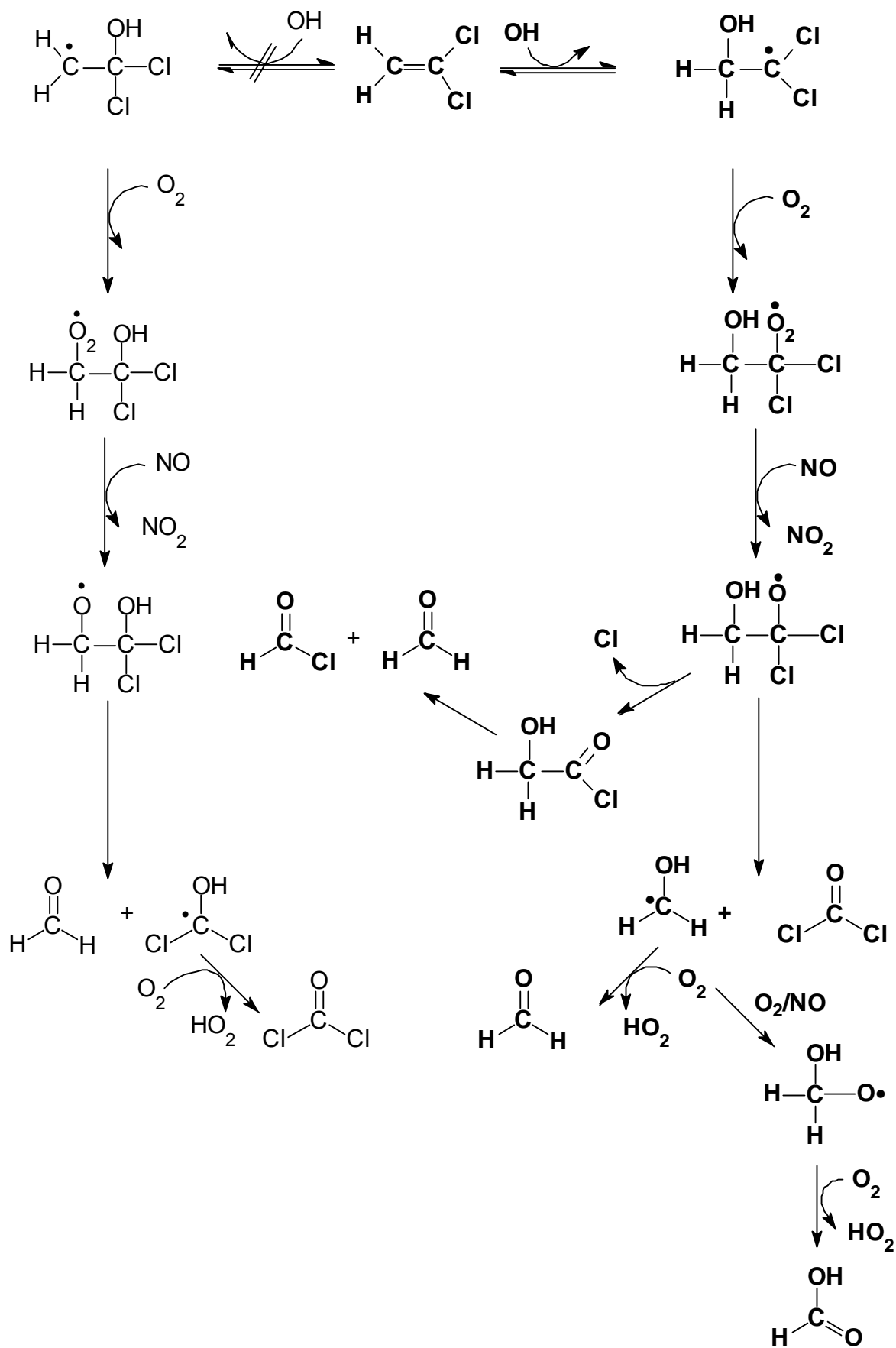
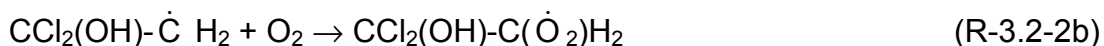
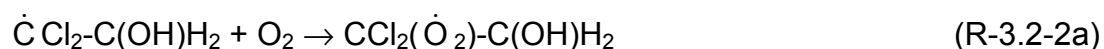


Abb. 3.2-3: Postulierter Reaktionsmechanismus des OH-induzierten Abbaus von 1,1-Dichlorethen (Hauptreaktionsweg fett dargestellt).

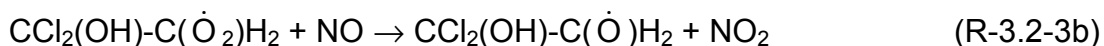
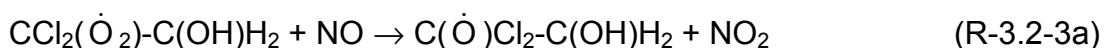
Der einleitende Schritt ist die Addition des OH-Radikals an die C=C-Doppelbindung von 1,1-Dichlorethen. Es können grundsätzlich zwei verschiedene Additionsprodukte entstehen, da 1,1-Dichlorethen unsymmetrisch substituiert ist. Das OH-Radikal wird aber bevorzugt an das nicht chlorierte C-Atom addiert, da so das stabilere Radikal gebildet wird.



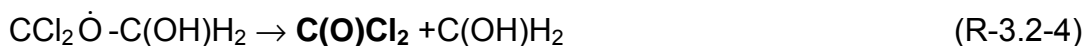
Die anschließende Reaktion mit Sauerstoff liefert die entsprechenden Peroxyradikale.



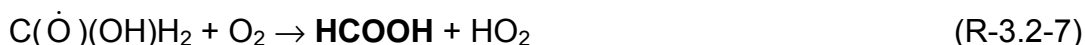
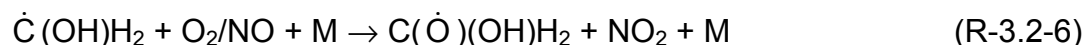
Die Peroxyradikale reagieren unter Konvertierung von NO zu NO₂ zu β-Hydroxy-Ethoxyradikalen.



Das in R-3.2-3a entstandene Hydroxyethoxyradikal (1,1-Dichlor-2-hydroxyethoxyradikal) kann unter C-C-Bindungsbruch oder durch Eliminierung eines Chloratoms weiter reagieren. Der C-C-Bindungsbruch ist mit $\Delta H_R = -40 \text{ kJ/mol}$ exotherm [Bertrand et al., 1971 und Atkinson et al., 1997]². Durch C-C-Bindungsbruch bilden sich Phosgen und ein C(OH)H₂-Radikal.

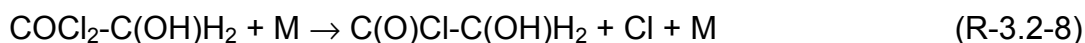


Das C(OH)H₂-Radikal wird durch folgende Sequenz abgebaut, wobei Formaldehyd oder Ameisensäure entsteht.

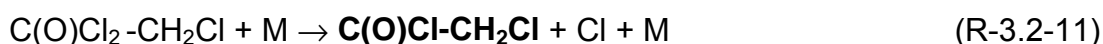


² Die Reaktionsenthalpie ist von den analogen β-Chlorethoxyverbindungen abgeleitet worden, da davon ausgegangen werden kann, dass die induktiven Effekte des Chloratoms vergleichbar sind mit dem der OH-Gruppe.

Die Abspaltung eines Chloratoms aus dem β -Hydroxy-Ethoxyradikal ist ebenfalls exotherm ($\Delta H_R = -69 \text{ kJ/mol}$, [Benson, 1968]). Es bildet sich hierbei ein β -substituiertes Acetylchlorid (2-Hydroxy-Acetylchlorid).



Diese Reaktion ist die Quelle für Chloratome. Ein Beweis für die Bildung von Chloratomen im OH-induzierten Abbau von 1,1-Dichlorethen ist das Auftreten von Chloracetylchlorid, das nur aus der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen hervorgehen kann (siehe Kapitel 3.2.2).



Das weitere Schicksal der Carbonylverbindung **C(O)Cl-C(OH)H₂** ist unklar. Seine Absorptionssignale würden im Bereich von $3500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (O-H-Streckschwingung), $1700 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ (C=O-Streckschwingung) und bei etwa 900 cm^{-1} (C-Cl-Streckschwingung) erwartet, wurden aber nicht beobachtet. Dies bedeutet, dass kein stabiles Molekül entstanden ist, das eine OH-Gruppe trägt. Es wird deshalb postuliert, dass C(O)Cl-C(OH)H₂ nach Wanderung des H-Atoms in einer konzertierten Reaktion zerfällt und hierbei Formylchlorid und Formaldehyd entstehen.



Um den Einfluss von sekundären Reaktionen der entstandenen Produkte beurteilen zu können, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Produkte mit den Chloratomen bzw. den OH-Radikalen betrachtet werden. In Tabelle 3-10 werden die möglichen Reaktionen der Produkte mit OH-Radikalen und Chloratomen zusammengefasst.

Tabelle 3-10: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Produkte mit OH-Radikalen und Chloratomen (298 K und 1000 mbar).

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante		Literatur
	/ cm ³ s ⁻¹		
Chloracetylchlorid + Cl	6,4 · 10 ⁻¹⁴		Wallington et al., [1996]
Phosgen + OH	≤ 5 · 10 ⁻¹⁵		Atkinson et al., [1997]
Phosgen + Cl	3,2 · 10 ⁻²⁷		Bodenstein, [1938]
Ameisensäure + OH	4,0 · 10 ⁻¹³		DeMore et al., [1997]
Ameisensäure + Cl	2,0 · 10 ⁻¹⁴		Atkinson et al., [1997]

Die Reaktion von Chloracetylchlorid mit Chloratomen ist sehr langsam und hat keinen signifikanten Einfluss auf das Reaktionssystem. Auch der mögliche alternative photolytische Abbau von Chloracetylchlorid wird ausgeschlossen, da die verwendeten Lampen keine Photolyse von Chloracetylchlorid bewirken.

Wie aus der Tabelle 3-10 entnommen werden kann, sind sekundäre Reaktionen mit Chloratomen oder OH-Radikalen von Ameisensäure und Phosgen langsam und somit ebenfalls nicht signifikant für das vorliegende Reaktionssystem.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen sowohl C₁- als auch C₂-Produkte liefert, wobei das C₂-Produkt Chloracetylchlorid aus der Reaktion mit Chloratomen entsteht, die beim Abbau mit OH-Radikalen gebildet werden. Da das Chloratom bei der Bildung von Chloracetylchlorid wieder zurück gewonnen wird, ist dieser Mechanismus katalytisch. Phosgen, Ameisensäure und Formylchlorid stammen nur aus der Reaktion mit OH-Radikalen. Die Bildung von Phosgen und Formylchlorid aus der Reaktion mit Chloratomen ist vernachlässigbar.

3.2.1.2 Vergleich mit Literaturdaten

Tuazon et al. [1988] untersuchten die OH-induzierte Oxidation von 1,1-Dichlorethen bei (298 ± 2) K und 980 mbar. Die Produktstudien wurden mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie vorgenommen, wobei die Experimente in Anwesenheit und Abwesenheit eines Radikalfängers (Ethan und Dimethylether) durchgeführt wurden. In ihrer Arbeit wiesen sie Phosgen und Formaldehyd in etwa gleich großer Ausbeute als Hauptprodukte nach. Ameisensäure wurde nicht beobachtet. Die Ausbeute an Chloracetylchlorid sank in Anwesenheit eines Radikalfängers von 37 % auf 11 %. Die Ergebnisse von *Tuazon et al.* [1998] in Abwesenheit eines Radikalfängers sind innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Bei einer deutlich niedrigeren OH-Konzentration dominiert die Reaktion mit Chloratomen, was zu einer Änderung in der Produktverteilung führt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen separat untersucht, um den Einfluss der Chloratome quantifizieren zu können. Wie sich zeigte, bildet sich bei der entsprechenden Reaktion mit Chloratomen als Hauptprodukt Chloracetylchlorid. Dies erklärt auch, warum in Abwesenheit eines Radikalfänger Chloracetylchlorid als Produkt dominiert.

Tabelle 3-11: Produktausbeuten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Phosgen	Formaldehyd	Ameisen- säure	Chloracetyl- chlorid	Literatur
/%	/%	/%	/%	
44	46	-	11 ^{*1}	<i>Tuazon et al.</i>
30	33	-	37	[1988]
10 ^{*2}	21	11	58	<i>Gay et al.</i> , [1976]
31	24	7	38	Diese Arbeit

^{*1} Mit Radikalfänger.

^{*2} Entnommen aus Abbildung 7 von *Gay et al.* [1976].

Die Untersuchungen von *Gay et al.* [1976] wurden ebenfalls mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie bei 305 K und 1013 mbar durchgeführt. Sie beobachteten die gleichen Reaktionsprodukte wie in dieser Arbeit, allerdings dominiert Chloracetylchlorid als Hauptprodukt. Die von ihnen verwendete längere Reaktionszeit (120 min.) führt vermehrt zu sekundären Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen, wodurch die Ausbeute an Chloracetylchlorid anwächst.

Bei allen bislang durchgeführten Untersuchungen konnte die Chloratombildung im Reaktor nicht unterdrückt werden. In der vorliegenden Arbeit konnte allerdings der Einfluss der Chloratome in dem Sinne quantifiziert werden, dass beim OH-induzierten Abbau nur C₁-Produkte entstehen und Chloracetylchlorid ausschließlich aus der Reaktion mit Chloratomen stammt.

3.2.1.3 Kinetische Untersuchungen

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen erfolgte mittels der Relativmethode mit Dimethylether als Referenzsubstanz, wobei als Geschwindigkeitskonstante für die Referenzreaktion $k_{\text{Ref. + OH}} = (1,04 \pm 0,10) \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-(372 \pm 33)\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gewählt wurde [*Tully und Droege*, 1987].

3.2.1.4 Temperaturabhängigkeit

Die Abbildung 3.2-4 zeigt die Arrheniusdiagramme für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und für 10, 100 und 1000 mbar Gesamtdruck.

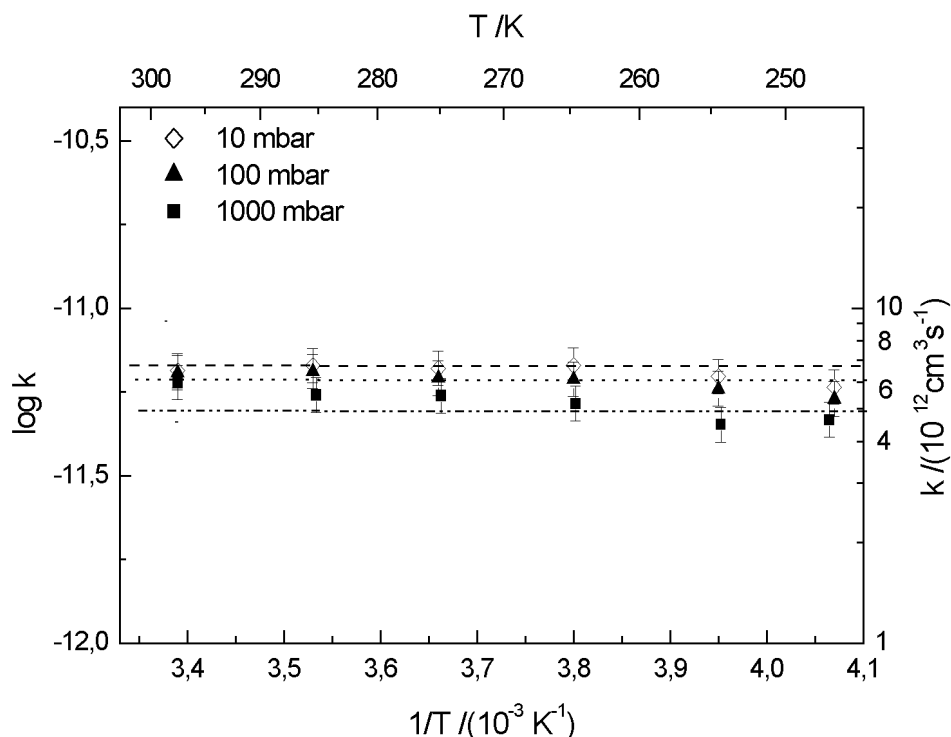


Abb. 3.2-4: Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10, 100 \text{ und } 1000 \text{ mbar}$.

Wie daraus zu entnehmen ist, liegen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für 10, 100 und 1000 mbar Gesamtdruck bei $(4,6 - 6,7 \cdot 10^{11}) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ unabhängig von der Temperatur. Auf eine lineare Arrheniusregression wurde deshalb verzichtet; die gestrichelte und gepunktete Linie geben den Mittelwert an. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen sind im Anhang dieser Arbeit zusammengestellt.

3.2.1.5 Druckabhängigkeit

Abbildung 3.2-5 zeigt die Druckabhängigkeit der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Wie daraus entnommen werden kann, ist die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen druckunabhängig. Zur besseren Übersicht sind nur für 246 K die Fehlerbalken in das Diagramm eingetragen.

Das Fehlen einer Druckabhängigkeit für die Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass sich die Konstanten, die in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, im Hochdruckbereich mit Kinetik zweiter Ordnung befinden.

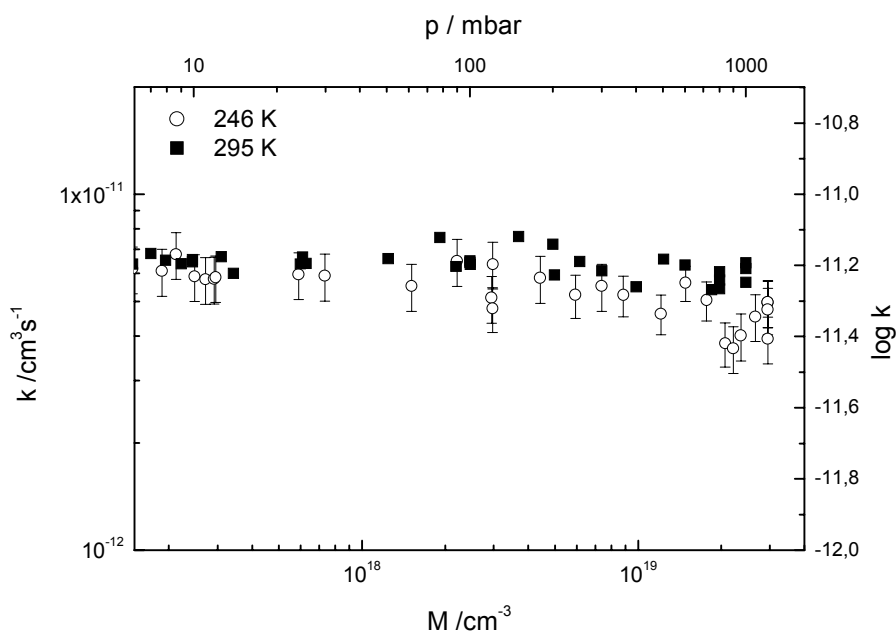


Abb. 3.2-5: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246$ und 295 K, $p_{\text{ges.}} = 3 - 100$ mbar.

3.2.1.6 Vergleich mit Literaturwerten

Edney et al. [1986] bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls über eine Relativmethode mit Hilfe der Gaschromatographie bei einer Temperatur von 295 K und 1013 mbar Gesamtdruck. Die von ihnen bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist 50% höher als der ermittelte Wert der vorliegenden Arbeit bei vergleichbaren Bedingungen. Sie verwendeten allerdings einen sehr großen Überschuss der Referenzsubstanz, um die entstehenden Chloratome abzufangen. *Tuazon et al.* [1988] untersuchten die OH-induzierte Reaktion von 1,1-Dichlorethen bei einer Temperatur von (298 ± 2) K und einem Gesamtdruck von 980 mbar mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Die Experimente wurden in Anwesenheit und Abwesenheit eines Chloratom-Fängers (Ethan und Dimethylether) durchgeführt. *Tuazon et al.* [1988] korrigierten ihren Wert um 15% nach Verwendung des Chloratom-Fängers. Die Werte für 1000 mbar und 295 K, die in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden, sind um 18% kleiner als von *Tuazon et al.* [1988]. Insgesamt betrachtet, stimmen die Ergebnisse der Relativmessungen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Werten der vorliegenden Arbeit mäßig überein.

Tabelle 3-12: Vergleich der Literaturdaten für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Temperatur Druck	A $/ (10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	E _a kJ/mol	k bei 298 K $/ (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	Literatur
600 - 800 K 987 mbar	0,25	25,2	-	<i>Taylor et al.</i> , [1992]
240 – 400 K 46 mbar	(2,3 ± 0,4)	-(3,9 ± 0,7)	1,12	<i>Zhang et al.</i> , [1991]
297 – 367 K 34,7 – 113 mbar	(1,60 ± 0,6)	-(4,6 ± 0,9)	1,05	<i>Abbatt und Anderson</i> , [1991]
298 – 459 K 0,5 – 5,6 mbar	(0,226 ± 0,027)	-(9,5 ± 0,4)	1,04	<i>Kirchner et al.</i> , [1990]
298 K 980 mbar	-	-	(0,811 ± 0,024)* ¹ (0,706 ± 0,024)	<i>Tuazon et al.</i> , [1988]
295 1013 mbar	-	-	(1,49 ± 0,21)	<i>Edney et al.</i> , [1986]
246 – 295 K 5 mbar 10 mbar 50 mbar 100 mbar 1000 mbar				Diese Arbeit. (0,73 ± 0,22) (0,49 ± 0,15) (0,62 ± 0,23) (0,64 ± 0,20) (0,68 ± 0,25)

*¹ Wert in Anwesenheit eines Radikalfängers.

Die Geschwindigkeitskonstanten von *Zhang et al.*, [1991], *Abbatt und Anderson*, [1991] und *Kirchner et al.*, [1990], sind 35 % größer als die Werte der vorliegenden Arbeit und stimmen auch im Rahmen der Fehlergrenzen nicht überein.

Die Aktivierungsenergie sollte für eine Additionsreaktion bei atmosphärischen Drücken sehr gering sein. Die Aktivierungsenergien reichen von E_a = -9,5 kJ/mol [*Kirchner et al.*, 1990] bis -3,9 kJ/mol. Der Wert von -9,5 kJ/mol ist sehr groß für eine negative Aktivierungsenergie einer Additionsreaktion. Auffällig ist, dass mit abnehmendem Druck ([*Kirchner et al.*, 1990], (0,5 - 5,3) mbar) die Aktivierungsenergie negativer wird. Eine solche negative Aktivierungsenergie entsteht durch die Bildung eines Additionsprodukts, das entweder wieder zu seinen Edukten zurück dissoziieren kann oder zu den Produkten zerfällt. *Kirchner et al.* [1990] geben an, dass die Reaktion bei 298 K druckunabhängig ist, was allerdings in Widerspruch zu der beobachteten negativen Aktivierungsenergie steht. Die Diskrepanz in der Temperaturabhängigkeit lässt die Vermutung zu, dass

sich bei höheren Temperaturen die Reaktion in der Fall-off-Region befindet. Zudem untersuchten *Kirchner et al.* [1990] die Reaktion in Flusssystemen, wobei durch Wandeffekte die OH-Radikalkonzentrationen beeinflusst werden können.

Taylor et al. [1992] erhalten bei ihren Untersuchungen bei Temperaturen von 600 - 800 K und einem Gesamtdruck 980 mbar eine Aktivierungsenergie von 25,2 kJ/mol. Bei diesen Temperaturen spielt die Abstraktion eines H-Atoms eine Rolle, die bei troposphärisch relevanten Reaktionen nicht auftreten sollte.

3.2.2 Chloratom-induzierter Abbau

3.2.2.1 Mechanistische Untersuchungen

Die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen wurde in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und bei Gesamtdrücken von 1 – 1000 mbar untersucht. Die Integrationsgrenzen und die integralen Absorptionskoeffizienten der Edukte und Produkte des Chloratom-induzierten Abbaus von 1,1-Dichlorethen befinden sich ebenfalls im Anhang. Die Abbildung 3.2-6 zeigt ein Konzentrations-Zeit-Diagramm für 246 K und 100 mbar Gesamtdruck.

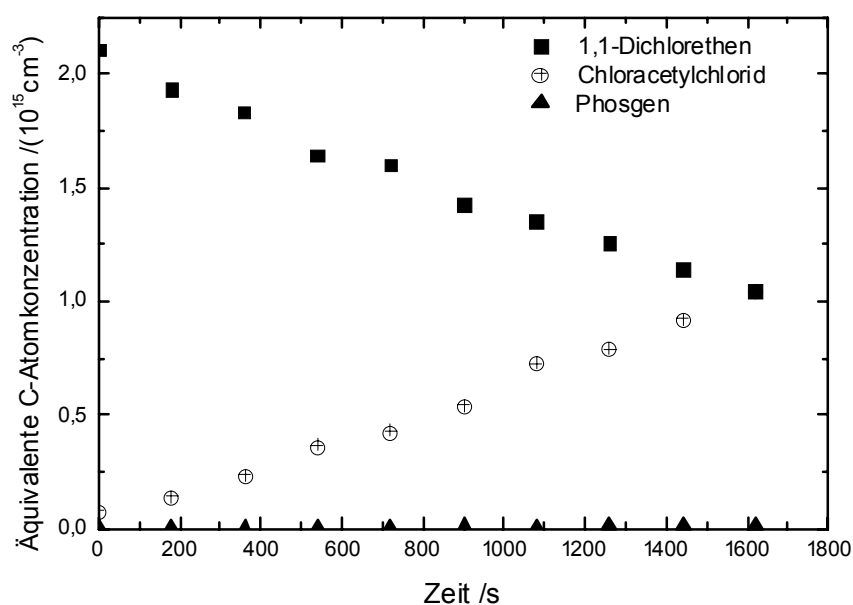


Abb. 3.2-6: Konzentrations-Zeit-Diagramm für den Chloratom-induzierten Abbau von 1,1-Dichlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$.

Die Abbildung zeigt, dass die Hälfte von 1,1-Dichlorethen nach 1600 s abgebaut ist. Als Hauptprodukt bildet sich Chloracetylchlorid mit einem Anteil von 98 %. Als

Nebenprodukt entsteht Phosgen mit einem Anteil von 2 %. Die Produktausbeuten sind praktisch unter allen Reaktionsbedingungen gleich.

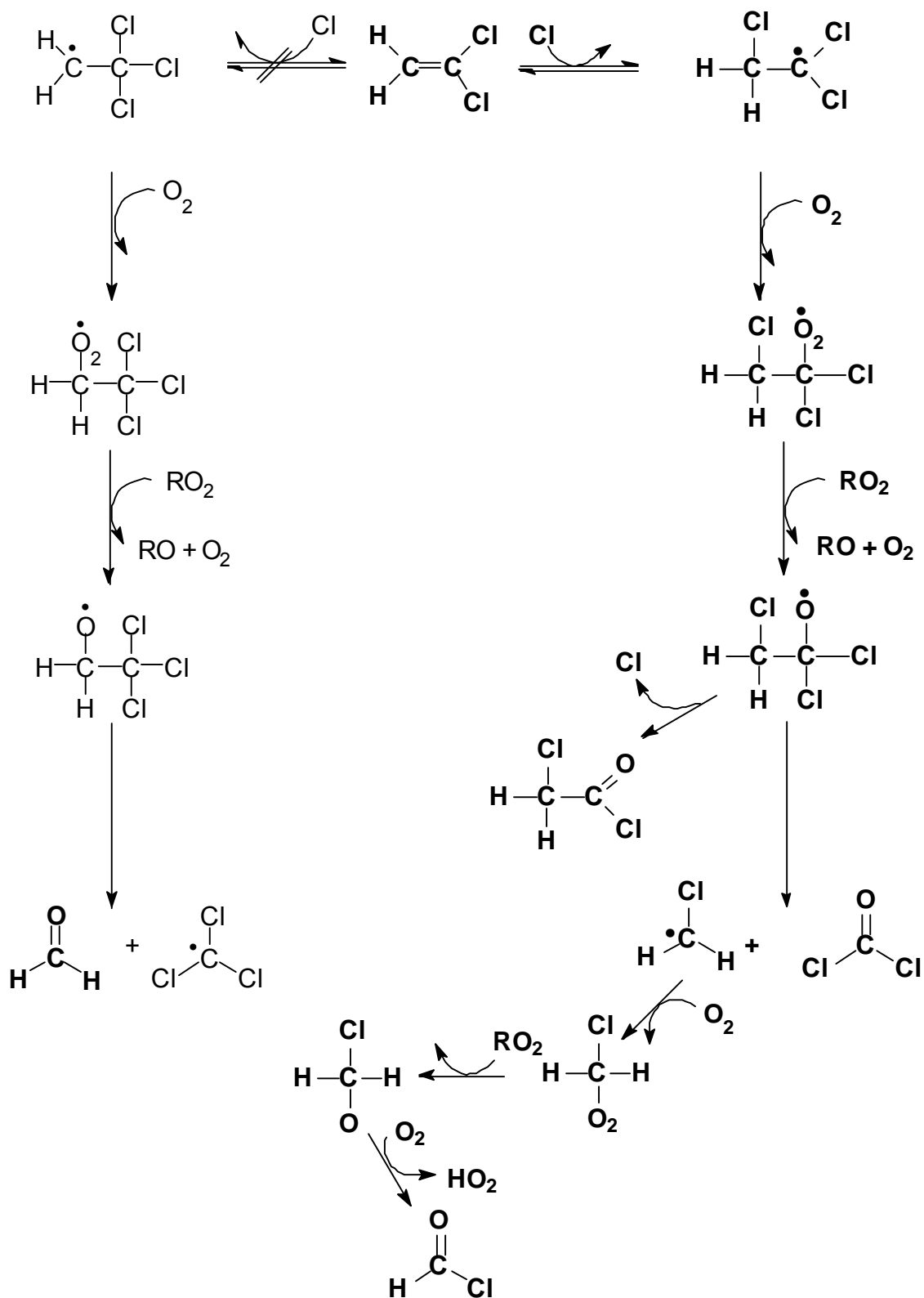


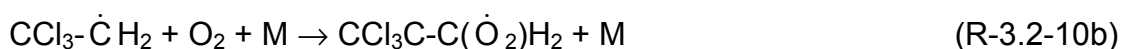
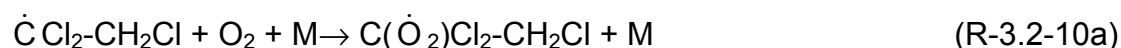
Abb. 3.2-7: Postulierter Reaktionsmechanismus des Chloratom-induzierten Abbaus von 1,1-Dichlorethen.

3 Ergebnisse und Diskussion

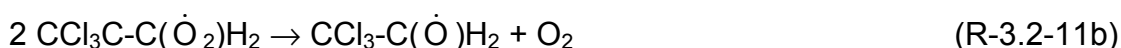
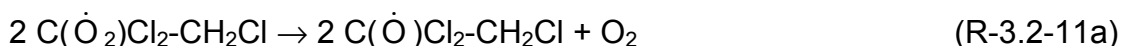
Die Bildung der Produkte kann durch den Mechanismus der Abbildung 3.2-7 verstanden werden. Zunächst wird das Chloratom an die Doppelbindung addiert. Es können zwei verschiedene Additionsprodukte entstehen, da 1,1-Dichlorethen unsymmetrisch substituiert ist. Das Chloratom wird bevorzugt an das nicht chlorierte C-Atom addiert, da so das stabilere Radikal gebildet wird.



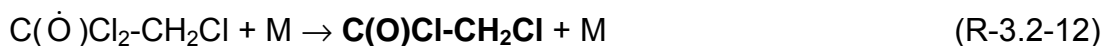
Unter den gegebenen Bedingungen wird Sauerstoff addiert und es bilden sich die entsprechenden chlorierten Peroxyradikale.



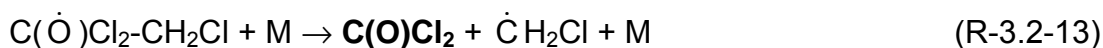
Diese reagieren unter Sauerstoffabspaltung zu den Ethoxyradikalen ab.



Das in Reaktion R-3.2-11a gebildete Chlorethoxyradikal (1,2,2-Trichlorethoxyradikal) kann unter Abspaltung eines Chloratoms oder durch C-C-Bindungsbruch abreagieren. Bei Abspaltung eines Chloratoms entsteht Chloracetylchlorid, wobei die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -69 \text{ kJ/mol}$ [Atkinson *et al.*, 1997] beträgt.



Da die Enthalpie für den C-C-Bindungsbruch $\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$ [Atkinson *et al.*, 1997] beträgt, ist die Abspaltung eines Chloratoms folglich die bevorzugte Reaktion. Durch C-C-Bindungsbruch entsteht Phosgen und ein $\dot{\text{C}}\text{ClH}_2$ -Radikal.



Das CClH_2 -Radikal wird in der Sequenz



zu Formylchlorid umgesetzt.

Formylchlorid wurde nicht nachgewiesen, da die Überschneidung der Absorptionsbanden im Bereich von $1700 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ durch Chloracetylchlorid und Phosgen eine qualitative und quantitative Auswertung verhindern.

Die quantitative Auswertung der Produkte bestätigt den hier aufgestellten Reaktionsmechanismus. Die Bildung von Chloracetylchlorid ist thermodynamisch begünstigt, wie die Ausbeute von 98 % bestätigt.

3.2.2.2 Vergleich mit Literaturdaten

Es existieren zwei Produktstudien des Chloratom-induzierten Abbaus von 1,1-Dichlorethen. *Hasson und Smith* [1999] untersuchten diese Reaktion bei 298 K und 920 mbar Gesamtdruck ebenfalls mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Als Hauptprodukt erhalten sie Chloracetylchlorid mit einem Anteil von 98 % und zu gleichen Anteilen Formylchlorid und Phosgen. Diese Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit (siehe Tabelle).

Tabelle 3-13: Produktausbeuten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen.

Temperatur Druck	Chloracetylchlorid %	Formylchlorid %	Phosgen %	Literatur
298 K 920 mbar	(98 ± 3)	(3 ± 1)	(3 ± 1)	<i>Hasson und Smith</i> , [1999]
305 K 14 – 66 mbar	(98 ± 2)	-	(2 ± 2)	<i>Sanhueza et al.</i> , [1975]
246 – 295 K 1 – 1000 mbar	(98 ± 2)	-	(2 ± 1)	Diese Arbeit

In guter Übereinstimmung sind auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnisse von *Sanhueza et al.* [1975]. Bei einer Temperatur von 305 K und 66 mbar Gesamtdruck beobachteten sie Chloracetylchlorid als Hauptprodukt und Phosgen als Nebenprodukt.

3.2.2.3 Kinetische Untersuchung

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen erfolgte mittels der Relativmethode mit Dimethylether als Referenzsubstanz. Als Geschwindigkeitskonstante für die Referenzreaktion wurde $k_{\text{Ref.} + \text{Cl}} = 1,90 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [*Jenkin et al.*, 1993] gewählt.

3.2.2.4 Temperaturabhängigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen bei 10, 100 und 1000 mbar. Für alle Drücke ist

3 Ergebnisse und Diskussion

die Reaktion praktisch temperaturunabhängig; die gepunktete, gestrichelte und durchgezogene Linie geben jeweils den Mittelwert an.

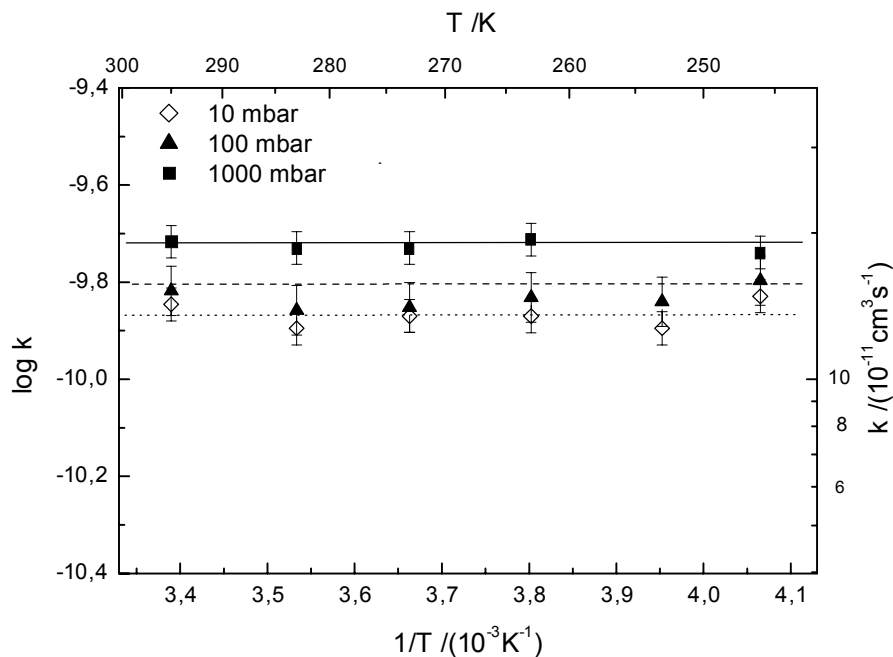


Abb. 3.2-8: Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10, 100 \text{ und } 1000 \text{ mbar}$.

Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind im Anhang aufgeführt.

3.2.2.5 Druckabhängigkeit

Wie aus Abbildung 3.2-9 zu entnehmen ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmenden Druck nur wenig an.

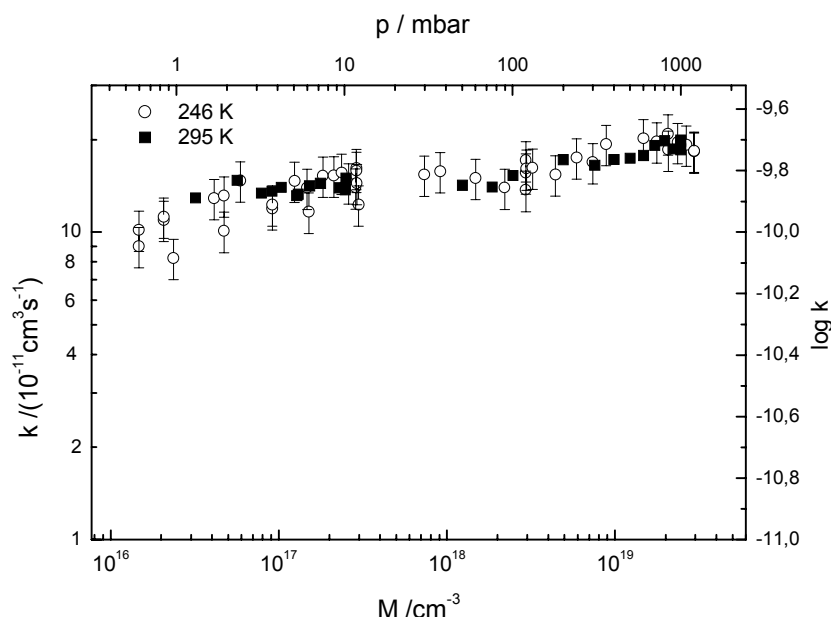


Abb. 3.2-9: Druckabhängigkeit der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246\text{ K}$ und 295 K , $p_{\text{ges.}} = 1 - 1000\text{ mbar}$.

Wie aus den Produktstudien bekannt ist, wird im primären Reaktionsschritt das Chloratom an die C-C-Doppelbindung addiert. Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion ist praktisch unabhängig vom Druck und der Temperatur. Dies lässt darauf schließen, dass die Addition nahe dem Hochdruckgrenzwert geschieht und somit ohne wesentliche Energiebarriere.

3.2.2.6 Vergleich mit Literaturdaten

Atkinson und Aschmann [1987] untersuchten die Cl-induzierte Oxidation von 1,1-Dichlorethen bei 298 K und 980 mbar Gesamtdruck mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Sie verwendeten eine Relativmethode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit Ethen als Referenzsubstanz. In ihrer Arbeit verwendeten sie $k_{\text{Ref.}} = (1,06 \pm 0,03) \cdot 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ [Atkinson und Aschmann, 1985] und erhalten für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen $k = (1,4 \pm 0,14) \cdot 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert ist um 25 % größer. Wird für die Reaktion der Referenzsubstanz allerdings $k_{\text{Ref.}} = 3,0 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ (298 K , 1013 mbar) [Atkinson et al., 1997] gewählt, so ergibt sich aus den Ergebnissen von *Atkinson und Aschmann* ein Wert von $k = 3,96 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist doppelt so groß wie derjenige, der in dieser Arbeit bestimmt worden ist. Das gleiche gilt für die kinetischen Untersuchungen von *Kleindienst et al.* [1989], die ebenfalls eine Relativmethode verwendet haben.

Tabelle 3-14: Vergleich der Literaturdaten für die Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen.

Temperatur Druck	A $/ (10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	E_a $/ (\text{kJ/mol})$	k bei 298 K $/ (10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	Literatur
298 K 1013 mbar			$(1,25 \pm 0,1)^{*1}$ $(3,51 \pm 0,3)^{*2}$	<i>Kleindienst et al.</i> , [1989]
298 K 980 mbar			$(1,40 \pm 0,14)^{*1}$ $(3,96 \pm 0,39)^{*2}$	<i>Atkinson und Aschmann</i> , [1987]
298 – 321 K 93,3 - 440 mbar			0,525	<i>Kerr und Parsonnage</i> , [1972]
246 – 295 K				<i>Diese Arbeit</i>
10 mbar			1,34	
100 mbar			1,45	
1000 mbar			1,88	

^{*1} $k_{\text{Ref.}} = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ *Atkinson und Aschmann*, [1985].

^{*2} $k_{\text{Ref.}} = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ *Atkinson et al.*, [1997].

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen sind in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal untersucht worden.

3.3 *E*-1,2-Dichlorethen

3.3.1 *OH*-Radikal-induzierter Abbau

3.3.1.1 Mechanistische Untersuchungen

Der OH-initiierte Abbau von *E*-1,2-Dichlorethen wurde in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und in einem Bereich von 1 - 1000 mbar untersucht. Die verwendeten Konzentrationen der Reaktanden sind im Anhang zusammengefasst.

Die Abbildung 3.3-1 zeigt das IR-Absorptionspektrum der Reaktionsmischung von *E*-1,2-Dichlorethen und Methylnitrit vor und nach der Photolyse bei einer Temperatur von 246 K und bei Gesamtdrücken von 10 und 1000 mbar.

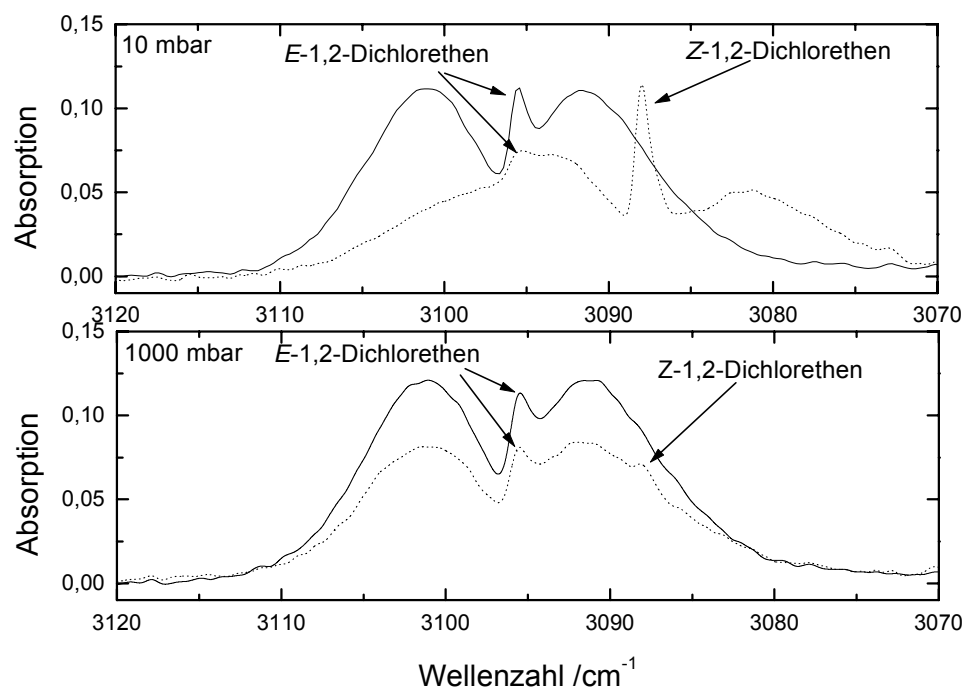


Abb. 3.3-1: IR-Absorptionsspektren aufgenommen vor der Photolyse (—) und nach 18 min. Photolyse (·····) der Reaktionsmischung von *E*-1,2-Dichlorethen und Methylnitrit. Experimentelle Bedingungen: $T = 246\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10\text{ mbar}$ (oben) und 1000 mbar (unten).

Wie diese Abbildung verdeutlicht, ist *E*-1,2-Dichlorethen bei 10 mbar nach 18 min. zum großen Teil abgebaut, wobei sich hauptsächlich das Strukturisomer *Z*-1,2-Dichlorethen gebildet hat. Wie dieser Abbildung ebenfalls entnommen werden kann, wird bei 1000 mbar Gesamtdruck wesentlich weniger *E*-1,2-Dichlorethen abgebaut und die Isomerisierung ist kaum zu beobachten. Neben dem Strukturisomer *Z*-1,2-Dichlorethen entstehen die Produkte Formylchlorid, CO und Ameisensäure.

Abbildung 3.3-2 zeigt ein Konzentrations-Zeit-Diagramm der Reaktion von *E*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei $T = 246 \text{ K}$ und $p_{\text{ges.}} = 10 \text{ mbar}$. Im Anhang werden die integralen Absorptionskoeffizienten und die dazugehörigen Absorptionsgrenzen aufgeführt.

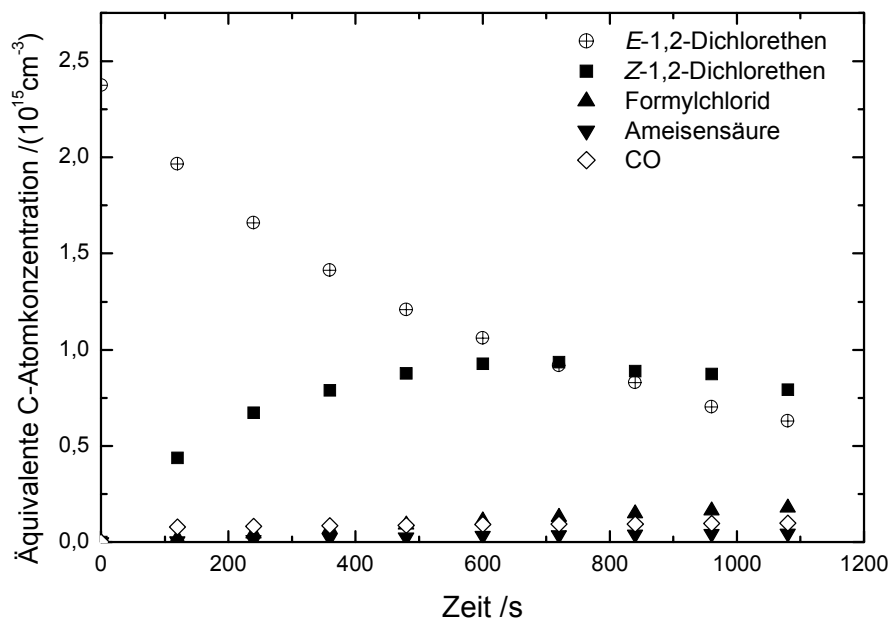


Abb. 3.3-2: Konzentrations-Zeit-Diagramm für den OH-initiierten Abbau von *E*-1,2-Dichlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10 \text{ mbar}$.

Wie diese Abbildung zeigt, ist die Konzentration von *E*-1,2-Dichlorethen nach 1080 s auf ein Drittel der Anfangskonzentration gesunken. Die Konzentration des Isomeren *Z*-1,2-Dichlorethen steigt zunächst mit der Zeit an, bleibt nach 600 s nahezu konstant, um zum Ende der Reaktion leicht abzunehmen. Das bedeutet, dass das gebildete *Z*-1,2-Dichlorethen ebenfalls im Reaktor abgebaut wird.

Es ist ersichtlich, dass die Ausbeute an *Z*-1,2-Dichlorethen bei 10 mbar Gesamtdruck $(77 \pm 12) \%$ beträgt. Die Ausbeuten von Formylchlorid, CO und Ameisensäure betragen $(12 \pm 2) \%$, $(8 \pm 1) \%$ bzw. $(3 \pm 0,5) \%$. Werden die Ausbeuten ohne die Isomerisierung ausgewertet, bilden sich als Hauptprodukte Formylchlorid und CO mit $(48 \pm 7) \%$ bzw. $(39 \pm 6) \%$. Ameisensäure macht ohne Isomerisierung einen Anteil von $(13 \pm 2) \%$ aus.

In Abbildung 3.3-3 ist die Bildung von *Z*-1,2-Dichlorethen des OH-induzierten Abbaus von *E*-1,2-Dichlorethen für verschiedene Drücke dargestellt. Bei einem Gesamtdruck von 1 mbar beträgt die Ausbeute an *Z*-1,2-Dichlorethen $(91 \pm 9) \%$.

Auch hier steigt die Konzentration des Isomers zunächst an und erreicht danach einen konstanten Wert.

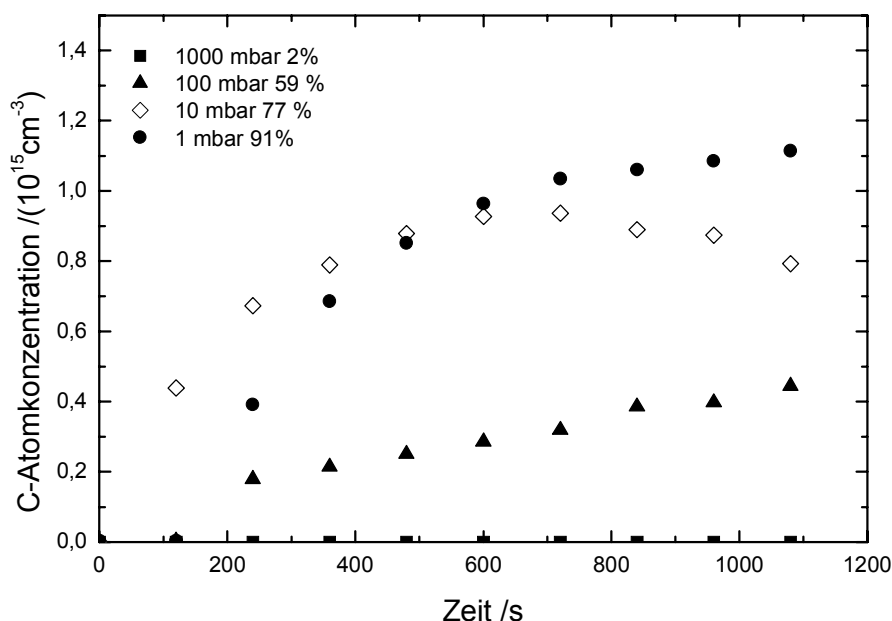
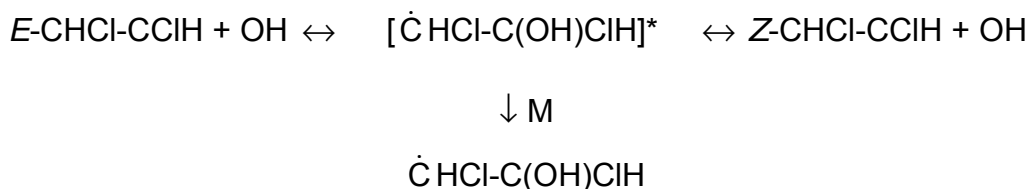


Abb. 3.3-3: Druckabhängigkeit der Bildung von *Z*-1,2-Dichlorethen in der OH-induzierten Oxidation von *E*-1,2-Dichlorethen. Experimentelle Bedingung: $T = 246 \text{ K}$.

Bei 100 und 1000 mbar Gesamtdruck wächst die Konzentration von *Z*-1,2-Dichlorethen zunächst mit der Zeit, sinkt aber schließlich mit steigender Reaktionszeit. Die Ausbeute fällt auf $(59 \pm 9) \%$ bei 100 mbar, bzw. auf $(2 \pm 1) \%$ bei 1000 mbar Gesamtdruck. Dies ist widerspruchsfrei mit der Annahme, dass ein angeregtes Addukt entsteht, das abhängig vom Druck stabilisiert wird oder zerfällt. Mit einem einfachen Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus, der über einen drei Schritte umfassenden Prozess abläuft, lässt sich diese Beobachtung wie folgt deuten: Das OH-Radikal wird an die Doppelbindung addiert, wobei ein aktivierter Komplex entsteht.



Da die Doppelbindung aufgebrochen wird, ist die Bindung zwischen den beiden C-Atomen frei drehbar, wobei die Inversionsbarriere $4 - 8 \text{ kJ/mol}$ beträgt. Der Übergangszustand ist nicht mehr eindeutig *E*-1,2-Dichlorethen oder *Z*-1,2-Dichlorethen zuzuordnen. Bei der Rückreaktion kann entweder *E*-1,2-Dichlorethen

oder das Isomer gebildet werden. Untersuchungen der photochemischen Isomerisierung zeigen ebenfalls, dass die selektive Bestrahlung des einen Isomers eine vollständige Umwandlung in das andere bewirkt [Lowry und Richardson, 1980].

Die Bildung des Isomers *Z*-1,2-Dichlorethen in der OH-initiierten Oxidation wurde in der Literatur bisher nicht erwähnt. Dagegen gibt es Untersuchungen über die Chloratom-initiierte Oxidation von *E*-1,2-Dichlorethen, in denen die Isomerisierung beobachtet wurde [Knox und Riddick, 1966, Sanhueza und Heicklen, 1975]. Unter der Annahme, dass das OH-Radikal im Primärschritt genauso wie das Chloratom reagiert, kann auch eine Isomerisierung für die OH-induzierte Oxidation von *E*-1,2-Dichlorethen nicht ausgeschlossen werden.

In Tabelle 3-15 sind die Produktausbeute für die Reaktion von *E*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen für verschiedene Reaktionsbedingungen zusammengefasst. Die fett gedruckten Zahlen sind hierbei die entsprechenden Ausbeuten ohne den Anteil der Isomerisierung.

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, ist die Produktausbeute des Strukturisomeren *Z*-1,2-Dichlorethen nicht von der Temperatur abhängig. Mit zunehmendem Druck sinkt die Ausbeute an *Z*-1,2-Dichlorethen von durchschnittlich $(88 \pm 12) \%$ bei 1 mbar Gesamtdruck auf $(3 \pm 1) \%$ bei 1000 mbar Gesamtdruck. Die Ausbeute an CO nimmt mit steigendem Druck leicht ab, wobei die Messungen bei 263 K eine Ausnahme bilden, die aber durch die außergewöhnlich hohe Ausbeute an Ameisensäure kompensiert werden. Ebenso nimmt die Ausbeute an Ameisensäure mit steigendem Druck leicht ab.

Tabelle 3-15: Produktausbeuten für die Reaktion von *E*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei verschiedenen Gesamtdrücken und verschiedenen Temperaturen (T = 246 - 295 K) (auf 100 % normiert).

Druck /mbar	Z-1,2-Dichlorethen / %	Formylchlorid / %	CO / %	Ameisensäure / %
246 K				
1	91	2 /22* ¹	6 /67	1 /11
10	77	11 /48	9 /39	3 /13
100	59	19 /46	19 /46	3 /8
1000	3	38 /39	53 /55	6 /6
253 K				
1	87	3 /23	8 /62	2 /15
10	70	16 /53	8 /27	6 /20
100	52	25 /52	18 /38	5 /10
1000	2	44 /45	46 /47	9 /9
263 K				
1	87	5 /38	3 /24	5 /38
10	74	16 /62	3 /12	7 /26
100	47	24 /45	17 /32	12 /23
1000	2	45 /46	45 /46	8 /8
273 K				
1	86	4 /29	8 /57	2 /14
10	73	14 /52	8 /30	5 /18
100	52	27 /56	17 /35	4 /9
1000	7	49 /53	35 /38	9 /9
295 K				
1	88	4 /33	7 /58	1 /8
10	74	13 /50	8 /31	5 /19
100	53	27 /58	17 /36	3 /6
1000	3	49 /51	43 /44	5 /5

*¹ Fette Zahlen geben die Ausbeuten ohne Isomerisierung an.

Die Bildung der Produkte kann durch den nachfolgenden Reaktionsmechanismus verstanden werden.

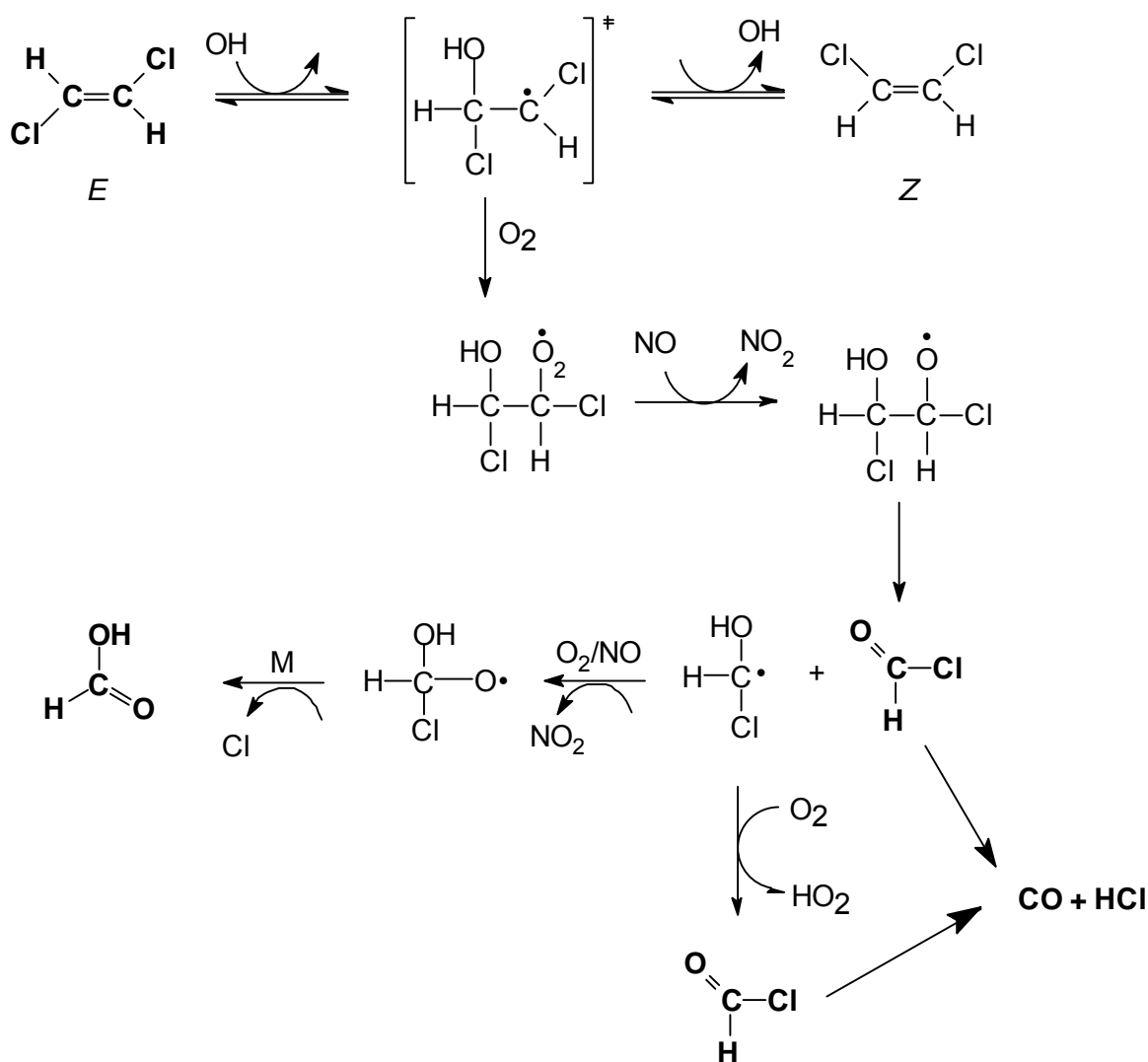
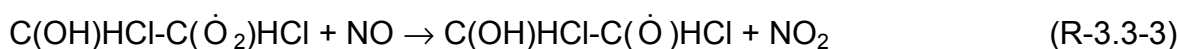
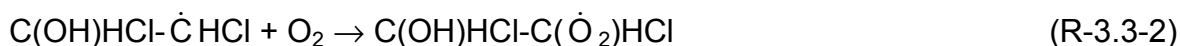


Abb. 3.3-4: Postulierter Abbaumechanismus der OH-induzierten Oxidation von *E*-1,2-Dichlorethen.

Das OH-Radikal wird an die Doppelbindung addiert, wobei nur ein Additionsprodukt (1,2-Dichlor-2-hydroxyethylradikal) möglich ist.

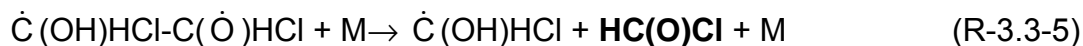
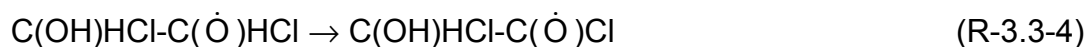


Die Reaktion mit Sauerstoff liefert das entsprechende Peroxyradikal (1,2-Dichlor-2-hydroxy-Ethylperoxyradikal), das durch anschließende Reaktion mit NO in das β -Hydroxy-Ethoxyradikal übergeht.

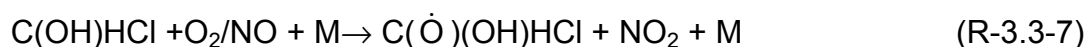


Das entstandene β -Hydroxy-Ethoxyradikal kann unter C-C-Bindungsbruch, sowie durch Eliminierung eines Chloratoms oder eines H-Atoms weiter reagieren, wobei

nur der C-C-Bindungsbruch exotherm ist ($\Delta H_R = -20 \text{ kJ/mol}$ [Bertrand et al., 1971]). Durch diesen Bindungsbruch bilden sich Formylchlorid und ein $\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{HCl}$ -Radikal.



Formylchlorid zerfällt an der Reaktorwand zu HCl und CO [Libuda et al., 1990], wobei CO und HCl als Produkte nachgewiesen wurden. Das $\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{HCl}$ -Radikal reagiert in folgender Sequenz zu Formylchlorid und Ameisensäure.



Ein Einfluss des in Reaktion R-3.3-8 auftretenden Chloratoms auf den Abbaumechanismus wird ausgeschlossen, da Ameisensäure einerseits nur ein Nebenprodukt ist und andererseits kein Phosgen im Absorptionsspektrum nachgewiesen werden konnte, das durch die Chloratom-induzierte Oxidation entstehen würde.

Die Eliminierung eines H-Atoms bzw. eines Chloratoms aus dem β -Hydroxy-Ethoxyradikal ist endotherm mit $\Delta H_R = +39 \text{ kJ/mol}$ bzw. $\Delta H_R = +3 \text{ kJ/mol}$ [Bertrand et al., 1971 und Atkinson et al., 1997]. Durch Abspaltung eines Chloratoms würde ein Aldehyd entstehen (R-3.3-9), der aber im Absorptionsspektrum nicht beobachtet wurde.



Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei der OH-initiierten Oxidation von *E*-1,2-Dichlorethen nur stabile C_1 -Produkte (Formylchlorid, CO und Ameisensäure) entstehen und die Reaktion mit Chloratomen keine Rolle spielt. Ferner wird das durch Isomerisierung entstandene *Z*-1,2-Dichlorethen ebenfalls im Reaktor abgebaut. Die Produktausbeuten der OH-induzierten Oxidation von *Z*-1,2-Dichlorethen und der Reaktionsmechanismus werden im Kapitel 3.4 ausführlich dargestellt.

3.3.1.2 Vergleich mit der Literatur

Tuazon et al. [1988] untersuchten die OH-induzierte Oxidation von *E*-1,2-Dichlorethen bei einer Temperatur von (298 ± 2) K und einem Gesamtdruck von 980 mbar mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Die Experimente wurden in Anwesenheit und Abwesenheit eines Chloratom-Fängers (Ethan und Dimethylether) durchgeführt. Sie beobachteten zwar keine Isomerisierung von *E*-1,2-Dichlorethen zu *Z*-1,2-Dichlorethen; wiesen aber Formylchlorid als Reaktionsprodukt nach, wobei die C-Bilanzen nicht vollständig sind. Sie erklären die unvollständige Bilanz damit, dass Formylchlorid zu CO und HCl zerfällt, der in der C-Bilanz nicht berücksichtigt wurde.

Gay et al. [1976] untersuchten, ähnlich wie in dieser Arbeit, die Reaktion mit Hilfe der IR-Spektroskopie bei 305 K und 1013 mbar. Da eine Mischung aus *Z*- und *E*-1,2-Dichlorethen verwendet worden ist, konnte keine Information über die Isomerisierung gewonnen werden. Wie aus Tabelle 3-16 entnommen werden kann, erhalten sie als Reaktionsprodukte CO/HCl (aus dem Zerfall von Formylchlorid) und Ameisensäure, was in Übereinstimmung mit dieser Arbeit ist.

Tabelle 3-16: Vergleich der Literaturdaten der Produktausbeuten der Reaktion von *E*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Temperatur Druck	Formyl- chlorid I%	CO I%	Ameisensäure I%	<i>Z</i> -1,2- Dichlorethen I%	Literatur
298 K 980 mbar	(72 ± 3) (88 ± 3) (92 ± 12)	- - -	- - -		<i>Tuazon et al.</i> , [1988]
305 K 1013 mbar	-	75	25	*1	<i>Gay et al.</i> , [1976]
295 K 1000 mbar	(49 ± 8)	(43 ± 7)	(5 ± 1)	3	Diese Arbeit

*1 Mischung von *E*- und *Z*-1,2-Dichlorethen verwendet.

Die Isomerisierung von *E*-1,2-Dichlorethen im oxidativen Abbau mit OH-Radikalen wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben, da einerseits die Untersuchungen bei höheren Drücken durchgeführt wurden, bei denen die Isomerisierung gering oder gar nicht vorhanden ist [*Tuazon et al.*, 1988] und andererseits ein Isomerengemisch aus *E*- und *Z*-1,2-Dichlorethen verwendet wurde [*Gay et al.*, 1976].

Arbeiten von *Ayscough et al.* [1966], *Sanhueza und Heicklen* [1975], *Knox und Riddick* [1966] und *Atkinson et al.* [1988] dagegen beschreiben die Isomerisierung beim Chloratom-induzierten Abbau von *E*-1,2-Dichlorethen und *Z*-1,2-Dichlorethen. Da sowohl das Chloratom und das OH-Radikal jeweils an die Doppelbindung der chlorierten Ethene addiert werden als auch die induktiven Effekte gleich groß sein sollten, kann man erwarten, dass auch bei der OH-induzierten Oxidation die Isomerisierung auftritt.

3.4 Z-1,2-Dichlorethen

3.4.1 OH-Radikal-induzierter Abbau

3.4.1.1 Mechanistische Untersuchungen

Einleitend wurde untersucht, ob *Z*-1,2-Dichlorethen photostabil ist, da es sich photochemisch in das stabilere Isomer *E*-1,2-Dichlorethen umwandeln kann. *Z*-1,2-Dichlorethen wurde bei 1, 10, 100 und 1000 mbar Gesamtdruck bei einer Temperatur von 295 K im 50-l-Reaktor 20 min. lang photolysiert. Wie aus dem IR-Absorptionsspektrum in Abbildung 3.4-1 entnommen werden kann, isomerisiert bei einem Gesamtdruck von 1 mbar 20 % *Z*-1,2-Dichlorethen zu *E*-1,2-Dichlorethen. Wie aus Abbildung 3-4.1 ebenfalls ersichtlich ist, tritt ab 10 mbar Gesamtdruck keine Isomerisierung mehr auf. Alle kinetischen und mechanistischen Untersuchungen zum oxidativen Abbau wurden daher oberhalb von 10 mbar Gesamtdruck durchgeführt, um eine Beeinflussung durch eine photochemische Umwandlung von *Z*-1,2-Dichlorethen zu vermeiden.

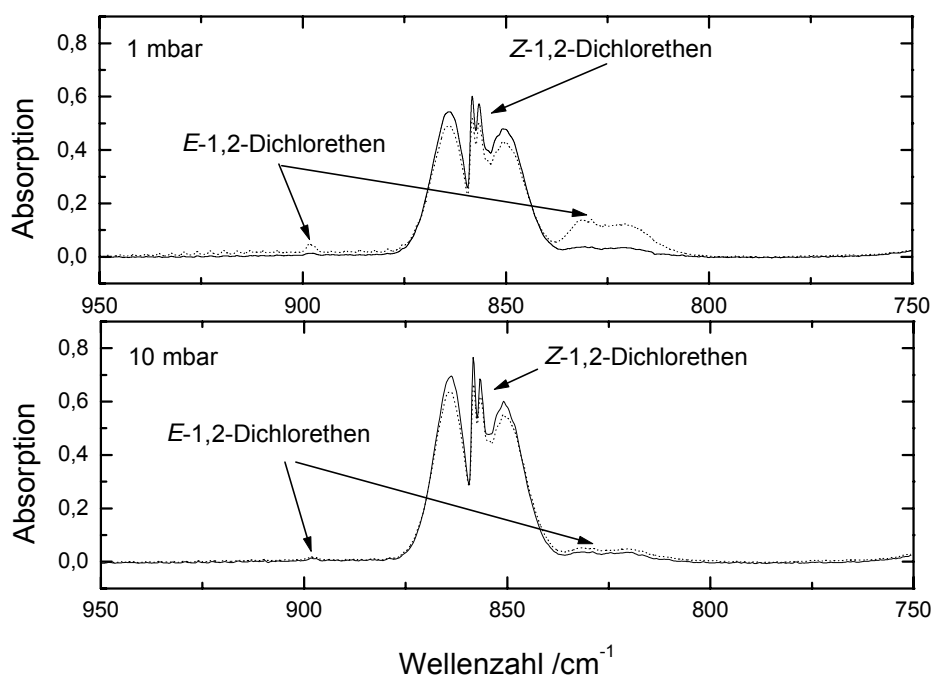


Abb. 3.4-1: IR-Absorptionsspektrum von *Z*-1,2-Dichlorethen vor der Photolyse (—) und nach 20 min. Photolyse (····). Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1 \text{ mbar}$ (oben) und 10 mbar (unten).

Der oxidative Abbau von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen wurde daher in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und in einem Bereich von 10 - 1000 mbar untersucht. Die verwendeten Konzentrationen der Reaktanden, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen verwendet wurden, sind im Anhang zusammengefasst. In diesem Anhang sind auch die Integrationsgrenzen und die integralen Absorptionskoeffizienten der Edukte und Produkte der Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen zusammengefasst.

Die Produkte des OH-Radikal-initiierten Abbaus von *Z*-1,2-Dichlorethen sind das Strukturisomer *E*-1,2-Dichlorethen, Formylchlorid, CO und Ameisensäure. Die quantitative Auswertung des Abbaus von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen ist im folgenden Abschnitt gezeigt.

Abbildung 3.4-2 zeigt das Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen für $T = 246$ K und 10 mbar Gesamtdruck.

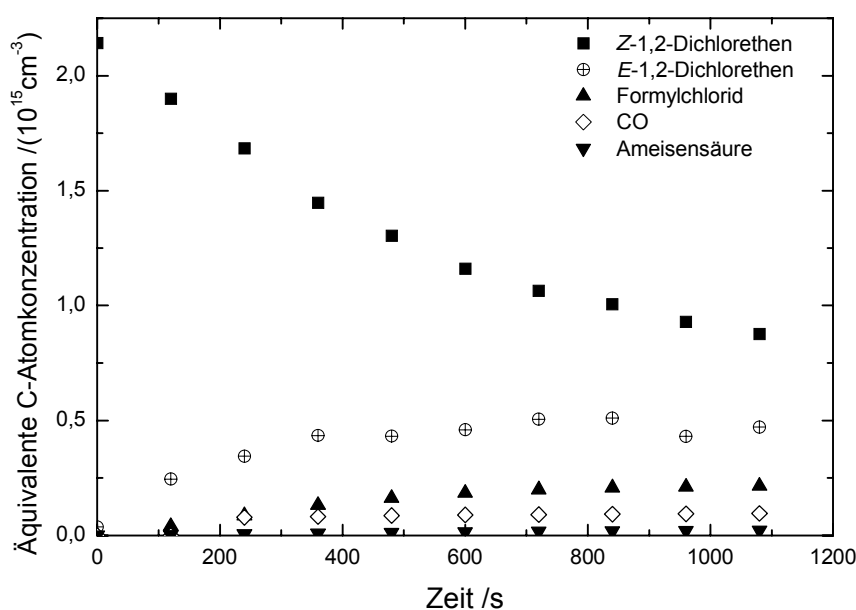


Abb. 3.4-2: Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246$ K, $p_{\text{ges.}} = 10$ mbar.

Wie hieraus zu entnehmen, ist *Z*-1,2-Dichlorethen nach 1080 s zu 50 % abgebaut. Als Hauptprodukt bildet sich *E*-1,2-Dichlorethen mit einer Ausbeute von $(63 \pm 9) \%$. Die Ausbeuten von Formylchlorid, CO und Ameisensäure betragen $(23 \pm 3) \%$, $(12 \pm 2) \%$, bzw. $(2 \pm 0,5) \%$. Werden die Ausbeuten ohne die Isomerisierung ausgewertet, ergeben sich für 246 K und 10 mbar Gesamtdruck

3 Ergebnisse und Diskussion

Ausbeuten für Formylchlorid, CO und Ameisensäure von (63 ± 9) , (32 ± 5) bzw. (5 ± 1) %. Die entsprechende C-Atombilanz der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei 246 K und 10 mbar Gesamtdruck ist in der Abbildung 3.4-3 ist gezeigt.

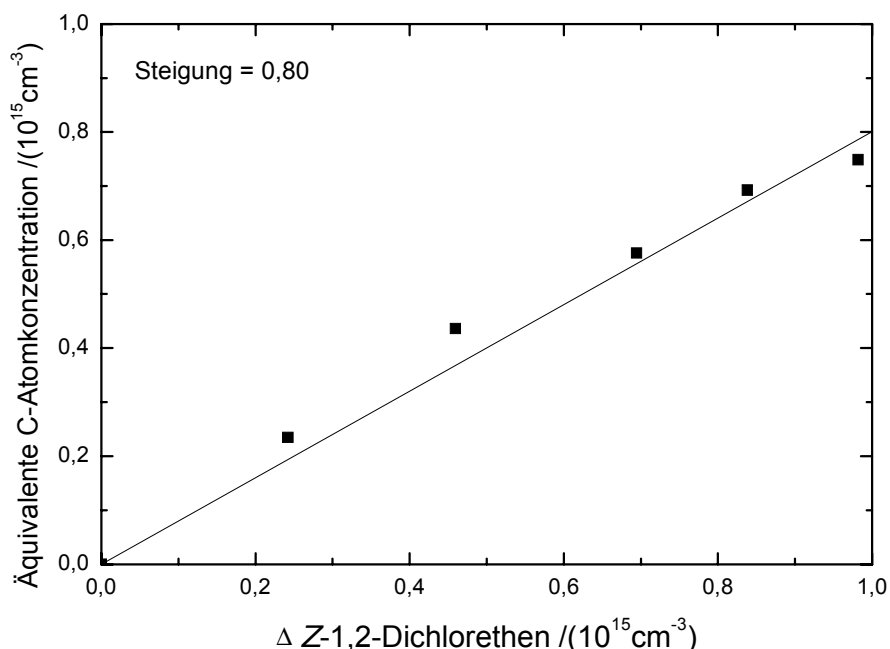


Abb. 3.4-3: C-Atombilanz für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10 \text{ mbar}$.

Die C-Atombilanz liefert einen Wert von 0,8, wobei die Ausbeuten von E-1,2-Dichlorethen, Formylchlorid, CO und Ameisensäure berücksichtigt wurden. Die fehlenden 20 % können damit erklärt werden, dass die quantitative Bestimmung von E-1,2-Dichlorethen durch überschneidende Absorptionsbanden des Edukts erschwert wurde. Die quantitative Bestimmung von CO ist mit einem größeren Fehler behaftet, da CO als kleines Molekül eine Rotationsstruktur aufweist, die sich mit der gegebenen spektralen Auflösung des verwendeten IR-Gerätes ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) nicht vollständig auflösen lässt.

In Tabelle 3-17 werden die Produktausbeuten der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen für 246, 273 und 295 K bei Gesamtdrücken zwischen 10 – 1000 mbar zusammengestellt, wobei die fettgedruckten Zahlen die Ausbeuten ohne Isomerisierung wiedergeben.

Tabelle 3-17: Produktausbeuten für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei verschiedenen Gesamtdrücken und verschiedenen Temperaturen (T = 246, 273, 295 K) (auf 100 % normiert).

Druck /mbar	E-1,2-Dichlorethen / %	Formylchlorid / %	CO / %	Ameisensäure / %
246 K				
10	63	23 /63 ^{*1}	12 /32	2 /5
25	45	36 /65	16 /29	3 /5
50	35	45 /68	16 /25	4 /7
100	32	43 /63	20 /29	5 /7
250	21	42 /53	31 /39	6 /8
500	22	34 /44	36 /46	8 /10
1000	14	36 /42	42 /49	8 /9
273 K				
10	60	26 /65	11 /28	3 /7
25	51	34 /69	12 /25	3 /6
50	38	44 /71	14 /23	4 /6
100	32	46 / 67	17 /25	5 /8
250	29	42 /59	23 /32	6 /8
500	_ ^{*2}	49 /49	40 /40	9 /9
1000	_ ^{*2}	45 /45	43 /43	11 /11
295 K				
10	62	21/55	13 /34	4 /11
25	51	30 /61	15 /31	4 /8
50	34	48 /72	14 /22	4 /6
100	34	43 /65	19 /29	4 /6
250	37	34 /54	24 /38	5 /8
500	36	29 /45	31 /49	4 /6
1000	_ ^{*2}	34 /34	61 /61	5 /5

^{*1} Fette Zahlen geben die Ausbeuten ohne Isomerisierung an (normiert auf 100 %).

^{*2} Nicht beobachtet.

Wie Tabelle 3-17 zeigt, nimmt die Ausbeute des Strukturisomers E-1,2-Dichlorethen mit steigendem Druck ab. Die Isomerisierung ist aber quasi temperaturunabhängig.

Werden die Ausbeuten ohne die Isomerisierung betrachtet, stellt man fest, dass die Ausbeute von Formylchlorid mit steigendem Druck abnimmt, während die von CO zunimmt. Für Ameisensäure lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen.

Die Abbildung 3.4-4 zeigt den postulierten Abbauweg von Z-1,2-Dichlorethen.

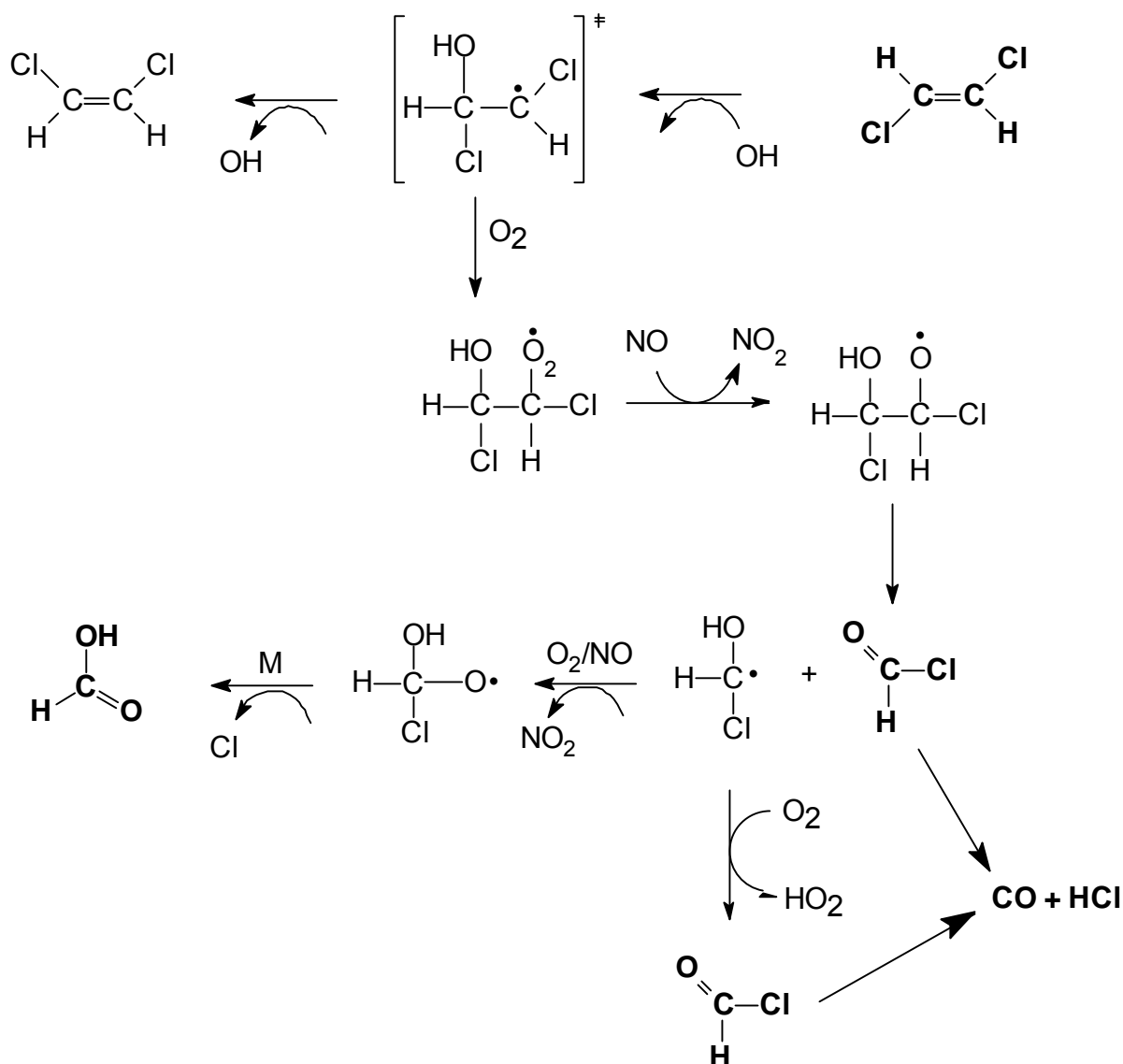


Abb. 3.4-4: Postulierter Abbaumechanismus der OH-induzierten Oxidation von Z-1,2-Dichlorethen.

Auf eine detaillierte Beschreibung des Abbaus wurde an dieser Stelle verzichtet, da der Reaktionsmechanismus identisch ist mit dem von *E*-1,2-Dichlorethen in Kapitel 3.3.

3.4.1.2 Vergleich mit Literaturdaten

Tuazon *et al.* [1988] untersuchten die OH-induzierte Oxidation von Z-1,2-Dichlorethen bei einer Temperatur von (298 ± 2) K und einem Gesamtdruck von 980 mbar mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Die Experimente wurden in Anwesenheit und Abwesenheit eines Chloratom-Fängers (Ethan und Dimethylether) durchgeführt, wobei als einziges Reaktionsprodukt Formylchlorid nachgewiesen wurde. Da der Zerfall von Formylchlorid zu CO und HCl nicht

berücksichtigt wurde, sind ihre C-Bilanzen nicht vollständig. Sie beobachteten auch keine Isomerisierung von *Z*-1,2-Dichlorethen zu *E*-1,2-Dichlorethen, was mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen (295 K, 1000 mbar) übereinstimmt.

Tabelle 3-18: Produktausbeuten der Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Temperatur Druck	Formyl- chlorid I%	CO I%	Ameisensäure I%	<i>E</i> -1,2- Dichlorethen I%	Literatur
298 K 980 mbar	(59 ± 4)* ¹ (67 ± 3)* ¹ (84 ± 2)	- - -	- - -		<i>Tuazon et al.</i> , [1988]
305 K 1013 mbar	-	75* ²	25	* ³	<i>Gay et al.</i> , [1976]
295 K					Diese Arbeit.
10 mbar	13 / 33 * ⁴	21 / 56	4 / 11	62	
1000 mbar	34	61	5	-	

*¹ Mit Radikalfänger.

*² Mischung von *E*- und *Z*-1,2-Dichlorethen verwendet.

*³ Entnommen aus Abbildung neun.

*⁴ Fette Zahlen sind Ausbeuten ohne Isomerisierung.

Die Untersuchungen von *Gay et al.* [1976] wurden ebenfalls mit Hilfe der IR-Spektroskopie bei 305 K und 1013 mbar durchgeführt. Da eine Mischung aus *Z*- und *E*-1,2-Dichlorethen verwendet worden ist, konnte eine Isomerisierung nicht beobachtet werden. Wie aus der oben stehenden Tabelle entnommen werden kann, erhalten sie als Reaktionsprodukte CO/HCl (aus dem Zerfall von Formylchlorid) und Ameisensäure, was in dieser Arbeit bestätigt wird.

Wie bereits in Kapitel 3.3 erläutert ist, wurde bei der Reaktion von *Z*- und *E*-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen ebenfalls eine druckabhängige Isomerisierung beobachtet [*Sanhueza und Heicklen*, 1975]. Ein entsprechendes Reaktionsverhalten kann somit für die Reaktion mit OH-Radikalen angenommen werden.

3.4.1.3 Kinetische Untersuchungen

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen erfolgte mittels der Relativmethode mit Dimethylether als Referenzsubstanz. Als Geschwindigkeitskonstante für die

3 Ergebnisse und Diskussion

Referenzreaktion wurde $k_{\text{Ref.} + \text{OH}} = (1,04 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-(372 \pm 33)\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gewählt [Tully und Droege, 1987].

3.4.1.4 Temperaturabhängigkeit

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei 10, 100 und 1000 mbar sind in Abbildung 3.4-5 dargestellt.

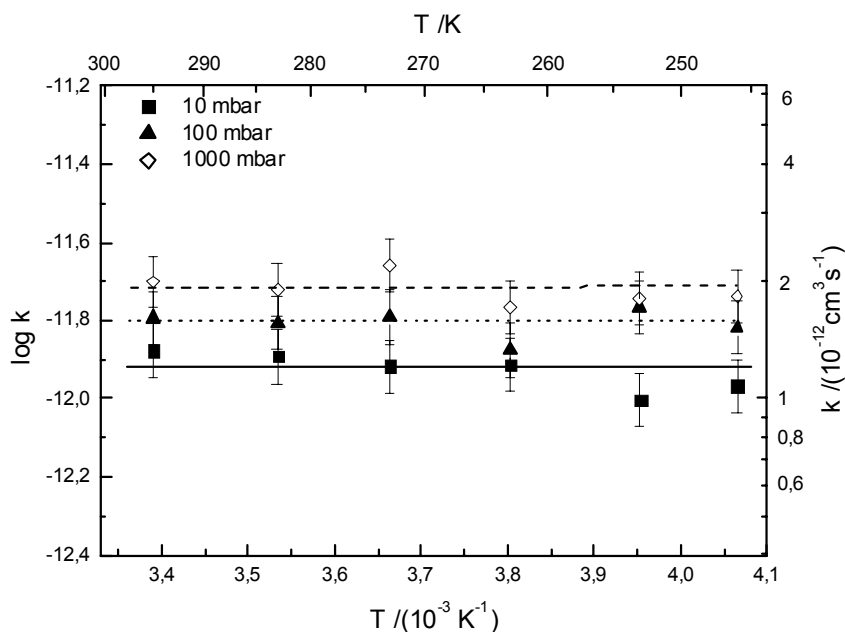


Abb. 3.4-5: Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10, 100 \text{ und } 1000 \text{ mbar}$.

Wie aus Abbildung 3.4-5 erkennen lässt, sind die Temperaturabhängigkeiten in den absoluten Geschwindigkeitskonstanten für die Drücke 10, 100 und 1000 mbar sehr gering. Die gepunktete, gestrichelte und durchgezogene Linie geben jeweils den Mittelwert an. Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen sind im Anhang zusammengefasst.

3.4.1.5 Druckabhängigkeit der Reaktion

Wie Abbildung 3.4-6 zeigt, ist die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen bei den Temperaturen 246 und 295 K gering. Die Geschwindigkeitskonstanten wachsen im Druckbereich 10 – 1000 mbar zwischen $(1,3 - 2,0) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an.

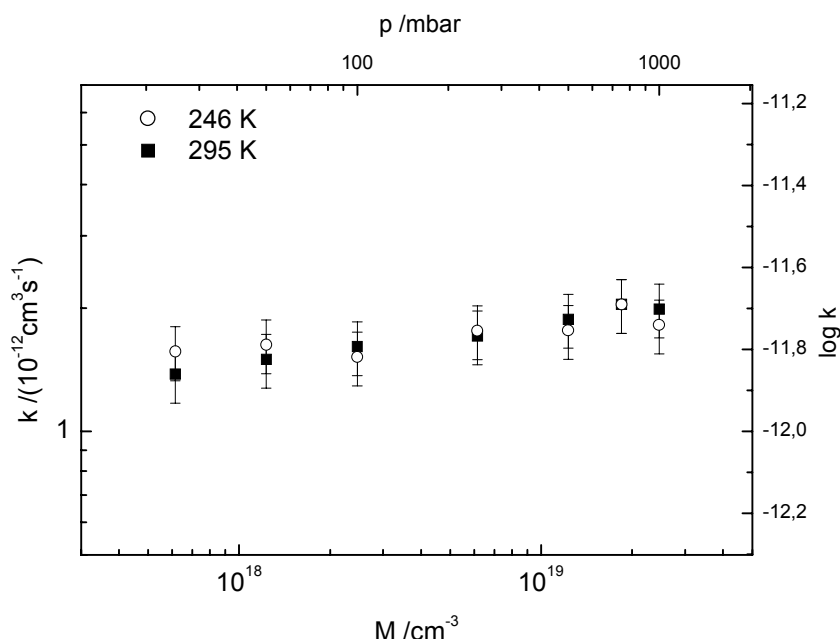


Abb. 3.4-6: Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: T = 246 und 295 K, $p_{\text{ges.}} = 25 - 1000$ mbar.

Aus den beobachteten p- und T-Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich ableiten, dass die Addition des OH-Radikals ohne große Energiebarriere und nahe dem Hochdruckgrenzwert erfolgt. Die Geschwindigkeitskonstante erreicht hierbei nicht die gaskinetische Stoßzahl, da sich zunächst ein π -Komplex bildet, der wieder zerfallen kann.

3.4.1.6 Vergleich mit Literaturdaten

In Tabelle 3-19 werden die Literaturdaten der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen zusammengefasst. *Tuazon et al.* [1988] untersuchten die OH-induzierte Oxidation von Z-1,2-Dichlorethen bei einer Temperatur von (298 ± 2) K und einem Gesamtdruck von 980 mbar mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Die Experimente wurden in Anwesenheit und Abwesenheit eines Chloratom-Fängers (Ethan und Dimethylether) durchgeführt. Nach Verwendung des Chloratom-Fängers änderten *Tuazon et al.* [1988] ihren Geschwindigkeitskonstante um 15 %. Die Werte der vorliegenden Arbeit und von *Tuazon et al.* [1988] stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut überein.

Tabelle 3-19: Vergleich der Literaturdaten für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Temperatur Druck /mbar	A /(10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹)	E _a /kJ/mol	k bei 298 K /(10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹)	Literatur
240 – 400 K 46 mbar	(2,21 ± 0,34)	-(0,5 ± 0,7)	(2,75 ± 0,28)	Zhang et al., [1991]
297 – 367 K 75 – 78 mbar	(2,0 ± 0,5)	-(0,6 ± 1,0)	(2,36 ± 0,1)	Abbatt und Anderson, [1991]
298 K 980 mbar	-	-	(2,38 ± 0,14)	Tuazon et al., [1988]
246 – 295 K				
10 mbar	-	-	(1,3 ± 0,2)	Diese Arbeit.
50 mbar	-	-	(1,5 ± 0,2)	
1000 mbar	-	-	(2,0 ± 0,3)	

Zhang et al. [1991] untersuchten die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen in einem Temperaturbereich (240 – 400 K). Sie erhalten eine negative Aktivierungsenergie ($E_a = -(0,5 \pm 0,7)$ kJ/mol), wobei der angegebene Fehler größer ist als der Wert selbst. Die Autoren geben auch an, dass die Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 6 - 65 mbar druckunabhängig sind, was den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit entspricht.

Eine geringe negative Aktivierungsenergie wurde auch von Abbatt und Anderson [1991] beobachtet. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen praktisch unabhängig vom Druck und von der Temperatur ist.

3.4.2 Chloratom-induzierter Abbau

3.4.2.1 Mechanistische Untersuchungen

Der Chloratom-initiierte Abbau von Z-1,2-Dichlorethen wurde in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und bei Drücken zwischen 10 und 1000 mbar untersucht. Die verwendeten Konzentrationen der Reaktanden sind im Anhang zusammengefasst.

Die Auswertung der IR-Absorptionsspektren zeigt, dass sich das Strukturisomer E-1,2-Dichlorethen, Formylchlorid, CO und Phosgen gebildet haben, deren quantitative Auswertung im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Integrationsgrenzen

und die integralen Absorptionskoeffizienten des Chloratom-induzierten Abbaus von Z-1,2-Dichlorethen sind im Anhang erfasst.

In Abbildung 3.4-7 ist das Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen bei $T = 263\text{ K}$ und 1000 mbar Gesamtdruck gezeigt.

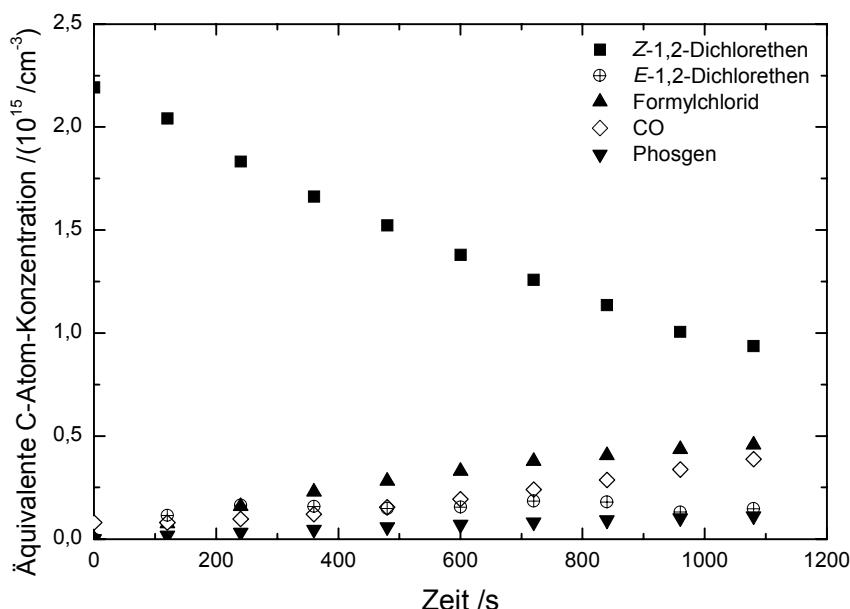


Abb. 3.4-7: Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 263\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Wie aus dieser Abbildung entnommen werden kann, ist nach 1080 s die Hälfte von Z-1,2-Dichlorethen abgebaut. Als Hauptprodukt wird Formylchlorid mit einer Ausbeute von $(42 \pm 6)\%$ gebildet. Die Ausbeuten von E-1,2-Dichlorethen, CO und Phosgen betragen $(18 \pm 3)\%$, $(30 \pm 5)\%$, bzw. $(10 \pm 2)\%$.

In Abbildung 3.4-8 ist die C-Atombilanz der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen bei 263 K und 1000 mbar Gesamtdruck gezeigt. Diese Bilanz liefert einen Wert von $0,91$, wobei die Ausbeuten von E-1,2-Dichlorethen, Formylchlorid, CO und Phosgen berücksichtigt wurden. Die fehlenden 9% können damit erklärt werden, dass die quantitative Bestimmung von E-1,2-Dichlorethen durch überschneidende Absorptionsbanden des Edukts erschwert wurde.

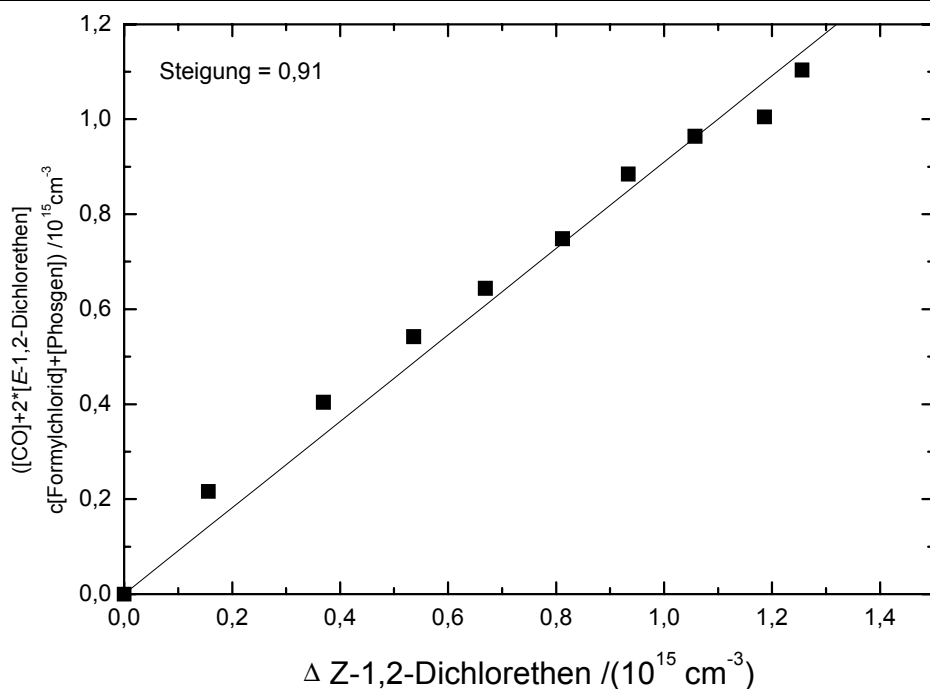


Abb. 3.4-8: C-Atombilanz für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 263 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

In Tabelle 3-20 sind die Produktausbeuten der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen für $T = 246 - 295 \text{ K}$ und für Gesamtdrücke zwischen 10 und 1000 mbar zusammengestellt.

Wie daraus ersichtlich ist, nimmt die Ausbeute des Strukturisomers E-1,2-Dichlorethen mit steigendem Druck deutlich ab. Bei einem Gesamtdruck von 10 mbar bildet sich unabhängig von der Temperatur $(65 \pm 10) \%$ E-1,2-Dichlorethen.

Werden die Ausbeuten ohne Isomerisierung betrachtet, entsteht bei 246 K durchschnittlich $(50 \pm 8) \%$ Formylchlorid. Die Formylchloridausbeute sinkt auf $(20 \pm 3) \%$ bei 295 K, wobei die CO Ausbeute in gleichem Maß zunimmt. Dagegen ist die Bildung von Phosgen temperatur- und druckunabhängig.

Tabelle 3-20: Produktausbeuten für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen für verschiedene Gesamtdrücke und bei T = 246, - 295 K (auf 100 % normiert).

Druck /mbar	E-1,2-Dichlorethen /%	Formylchlorid /%	CO /%	Phosgen /%
246 K				
10	64	9 /25 ^{*1}	22 /61	5 /14
25	55	19 /42	19 /42	7 /16
100	37	33 /52	20 /31	10 /16
250	28	34 /47	29 /40	9 /13
500	15	44 /52	30 /35	11/13
750	13	47 /54	33 /38	7 /8
1000	17	42 /51	32 /38	9 /11
263 K				
10	62	7 /18	25 /66	6 /16
25	56	21 /47	17 /39	6 /14
100	33	39 /58	20 /30	8 /12
250	22	45 /58	23 /29	10 /13
500	14	49 /57	27 /31	10 /12
750	13	49 /57	28 /32	9 /11
1000	18	42 /51	30 /37	10 /12
273 K				
10	71	8 /28	17 /58	4 /14
25	63	12 /32	20 /54	5 /14
100	44	26 /46	21 /38	9 /16
250	32	38 /56	29 /44	0 /0
500	27	34 /47	30 /41	9 /12
750	17	38 /46	35 /42	10 /12
1000	16	37 /44	37 /44	10 /12
283 K				
10	65	8 /23	22 /63	5 /14
25	67	9 /27	19 /58	5 /15
100	55	17 /39	21 /47	7 /16
250	41	22 /37	28 /47	9 /15
500	32	27 /39	31 /46	10 /15
1000	24	28/37	38 /50	10 /13
295 K				
10	72	5 /18	20 /71	3 /10
25	60	7 /18	27 /67	6 /15
100	58	10 /23	25 /60	7 /17
250	22	18 /23	49 /62	12 /15
500	19	15 /19	56 /69	10 /12
750	10	19 /21	60 /67	11 /12
1000	≤ 3	21 /21	67 /67	12 /12

^{*1} Die fettgedruckten Zahlen geben die Ausbeuten ohne Isomerisierung an.

In Abbildung 3.4-9 ist der postulierte Reaktionsmechanismus für Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen gezeigt.

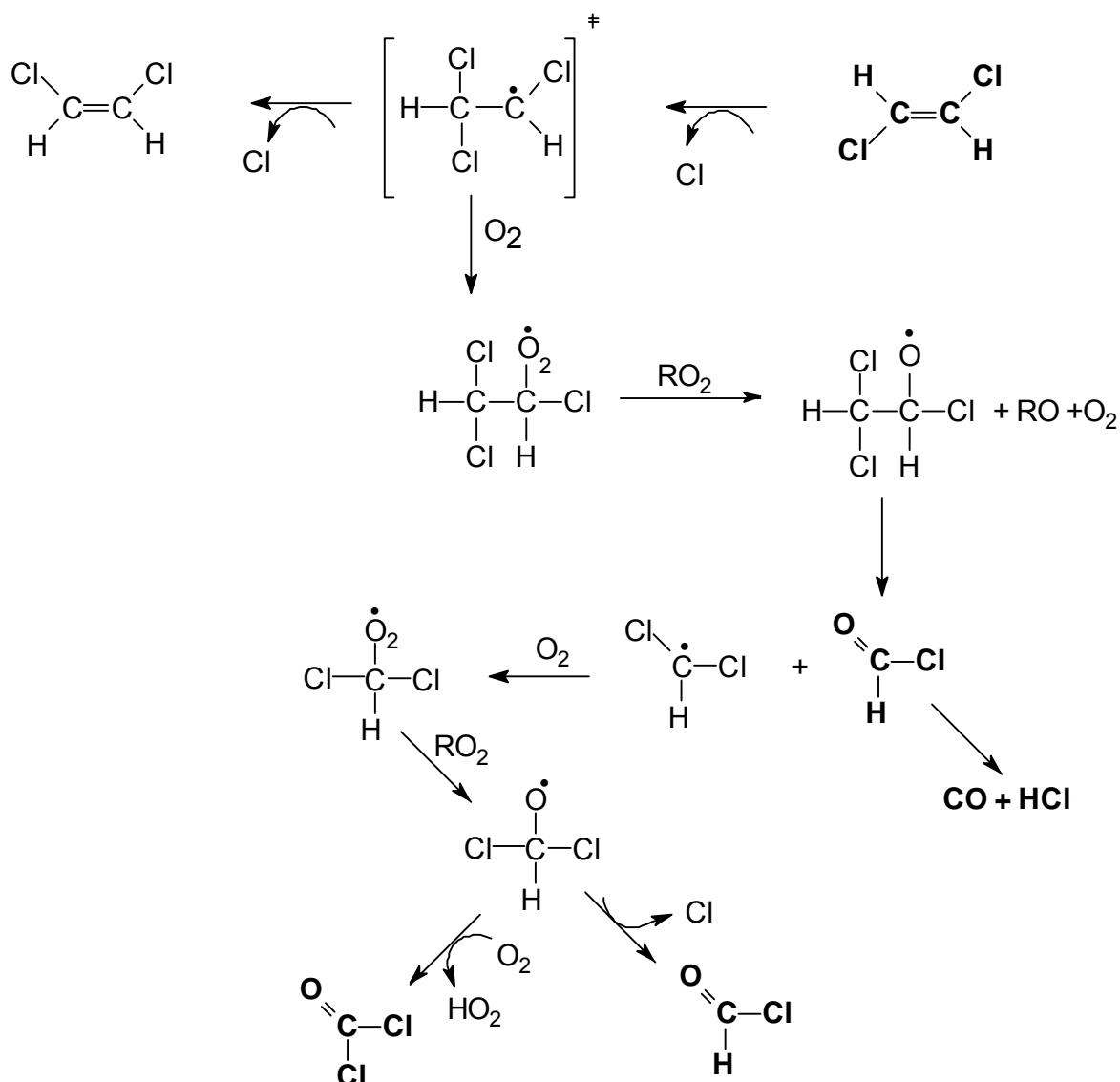
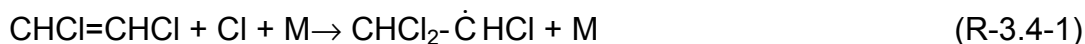


Abb. 3.4-9: Postulierter Reaktionsmechanismus des Cl-initiierten Abbaus von Z-1,2-Dichlorethen.

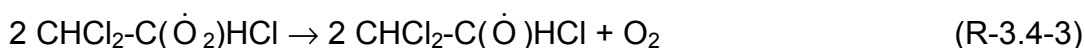
Der einleitende Schritt ist die Addition des Chloratoms an die Doppelbindung, wobei das Trichlorethyl-Radikal gebildet wird.



Unter den gegebenen Bedingungen wird Sauerstoff addiert unter Bildung des entsprechenden Peroxyradikals.



Das entstandene Peroxyradikal geht unter Sauerstoffabspaltung in einer Disproportionierung in das entsprechende Ethoxyradikal über.



Für das entstehende 1,2,2-Trichlorethoxyradikal sind drei Reaktionswege möglich: die Abspaltung eines Chloratoms, die Abspaltung eines H-Atoms oder Zerfall durch C-C-Bindungsbruch. Die Abspaltung eines Chloratoms bzw. eines H-Atoms sind endotherme Reaktionen mit $\Delta H_R = + 3$ bzw. $+ 39$ kJ/mol [Bertrand *et al.*, 1971, Atkinson *et al.*, 1997]. Der C-C-Bindungsbruch des Chlorethoxyradikals ist dagegen exotherm ($\Delta H_R = -20$ kJ/mol) [Bertrand *et al.*, 1971], wodurch Formylchlorid und ein $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$ -Radikal entstehen.



Das $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$ -Radikal wird in der folgenden Sequenz abgebaut, wobei sich sowohl Formylchlorid als auch Phosgen bilden können.



Der C-C-Bindungsbruch des Oxyradikals ist die einzige Reaktion, die zu den beobachteten C_1 -Produkten Formylchlorid und Phosgen führt. Wie die quantitativen Auswertungen bestätigen, ist die Phosgenausbeute niedriger als die Formylchloridausbeute, da Formylchlorid durch zwei Reaktionen (R-3.4-4 und R-3.4-7) und Phosgen nur durch Reaktion R-3.4-8 entsteht. Die Abspaltung des Chloratoms vom $\text{C}(\dot{\text{O}})\text{HCl}_2$ -Radikal in Reaktion R-3.4-7 steht in Konkurrenz zu der Reaktion mit Sauerstoff (R-3.4-8), wobei die Cl-Eliminierung bevorzugt scheint, da die Ausbeute von Phosgen wesentlich niedriger ist als die Ausbeute an Formylchlorid.

3.4.2.2 Vergleich mit Literaturdaten

Bei der kinetischen Untersuchung der Chloratom-induzierten Oxidation von Z-1,2-Dichlorethen beobachten Atkinson und Aschmann [1987] ebenfalls eine Isomerisierung. Das Ausmaß der Isomerisierung betrug bei 298 K und 980 mbar Gesamtdruck $(8,7 \pm 0,3) \%$, was gut mit den ermittelten Werten dieser Arbeit überein stimmt.

Sanhueza und Heicklen [1975] untersuchten die Chloratom-initiierte Oxidation von Z-1,2-Dichlorethen mit Hilfe der IR-Spektroskopie bei 305 K. Sie beobachteten,

3 Ergebnisse und Diskussion

dass die Isomerisierung vom Gesamtdruck abhängt. Während bei hohen Drücken ($p_{\text{ges.}} = 820 \text{ mbar}$) eine Isomerisierung nicht beobachtet wurde, betrug bei niedrigen Drücken ($p_{\text{ges.}} = 18 \text{ mbar}$) der Anteil der Isomerisierung 76 %. Wenn man die Produktausbeuten in den Arbeit von *Sanhueza und Heicklen* [1975] ohne die Isomerisierung betrachtet, betragen die Ausbeuten von Formylchlorid, CO und Phosgen 71 %, 26 % und 3%. Da die Photolysezeiten in ihren Untersuchungen nur 20 – 100 s betrugen, zerfällt weniger Formylchlorid zu CO und HCl als in der vorliegenden Arbeit. Insgesamt betrachtet stimmen die Ausbeuten von Formylchlorid mit den in Summe gefundenen Werten (Formylchlorid + CO) der vorliegenden Arbeit überein.

Tabelle 3-21: Produktausbeuten der Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen bei $300 \pm 5 \text{ K}$.

Temperatur Druck	Formyl- chlorid I%	CO I%	Phosgen I%	<i>E</i> -1,2- Dichlorethen I%	Literatur
298 K 980 mbar				$(8,3 \pm 0,3)^{*1}$	<i>Atkinson und Aschmann</i> , [1987]
305 K	17 71	6 26	1 3	76^{*2} - *3	<i>Sanhueza und Heicklen</i> [1976]
298 K 980 mbar	(63 ± 16)	(48 ± 6)	(2 ± 2)	- *4	<i>Hasson und Smith</i> , [1999] *5
295 K					Diese Arbeit
10 mbar	(5 ± 2)	(20 ± 3)	(3 ± 1)	(72 ± 11)	
1000 mbar	(21 ± 3)	(67 ± 10)	(12 ± 2)	-	

*1 Keine Produktstudie, nur Isomerisierung beobachtet und quantifiziert.

*2 $p_{\text{ges.}} = 18 \text{ mbar}$.

*3 $p_{\text{ges.}} = 820 \text{ mbar}$.

*4 Mischung von *E*- und *Z*-1,2-Dichlorethen verwendet.

*5 Zusätzliche Beobachtung von 8 % Dichloracetylchlorid.

Hasson und Smith [1999] untersuchten den oxidativen Abbau von 1,2-Dichlorethen mit Chloratomen (1:1 Mischung von *Z*- und *E*-1,2-Dichlorethen) bei $T = 298 \text{ K}$ und 980 mbar Gesamtdruck. Die Ausbeuten an Formylchlorid, CO und Phosgen betrugen 63 %, 48 % und 2 % und stimmen bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen mit den Ausbeuten der vorliegenden Arbeit mäßig überein. Darüberhinaus weisen *Hasson und Smith* allerdings 8 % Dichloracetylchlorid nach. Dichloracetylchlorid kann durch Abspaltung eines H-Atoms aus dem 1,2,2-Trichlorethoxyradikals in Gegenwart von O_2 entstehen. Da C-Bilanzen ($(1,21 \pm 0,22)$) deutlich größer als 100 % sind, ist es möglich, dass Verunreinigungen die Untersuchungen verfälscht haben.

3.4.2.3 Kinetische Untersuchungen

Die Untersuchungen der Kinetik der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen wurde in einem Druckbereich von 10 - 1000 mbar und bei Temperaturen zwischen 246 und 295 K durchgeführt. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mittels der Relativmethode mit Dimethylether als Referenzsubstanz. Als Geschwindigkeitskonstante für die Referenzreaktion wurde $k_{\text{Ref.} + \text{Cl}} = 1,90 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Jenkin *et al.*, 1993] gewählt.

3.4.2.4 Temperaturabhängigkeit

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Untersuchung der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen für 10, 100 und 1000 mbar sind in Abbildung 3.4-10 dargestellt. Wie zu erkennen, ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zu vernachlässigen. Die gepunkteten bzw. die gestrichelten Linien geben jeweils den Mittelwert an.

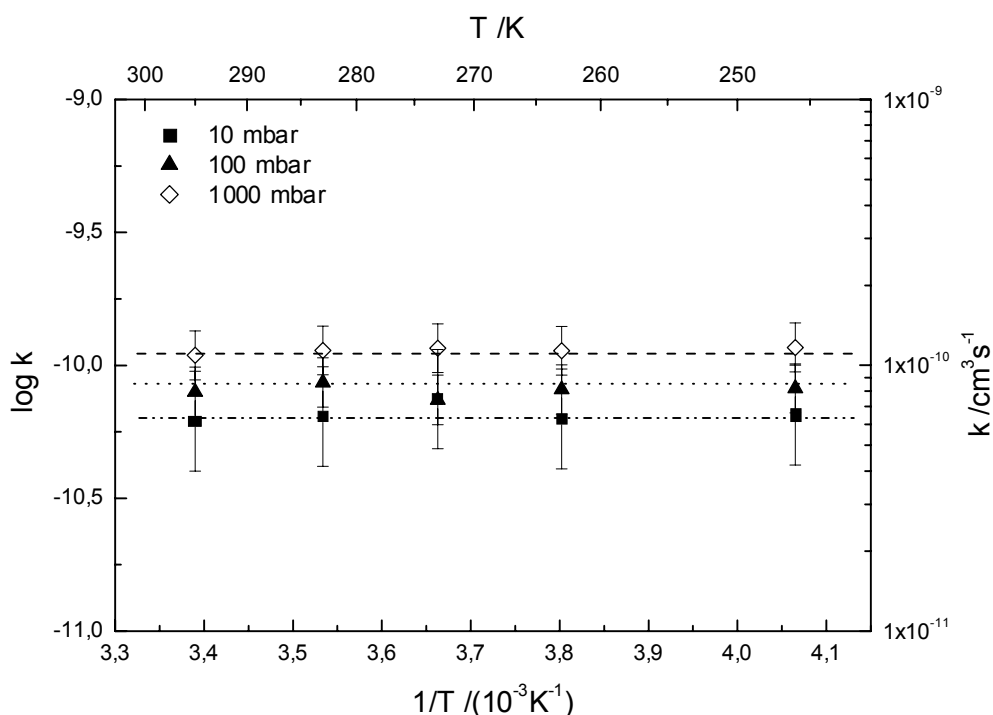


Abb. 3.4-10: Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10, 100 \text{ und } 1000 \text{ mbar}$.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen sind im Anhang dieser Arbeit zusammengestellt.

3.4.2.5 Druckabhängigkeit

In Abbildung 3.4-11 sind die Ergebnisse der druckabhängigen Untersuchungen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen bei $T = 246 - 295 \text{ K}$ gezeigt. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten variieren zwischen $(6 - 11) \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die relativ geringe Druckabhängigkeit zeigt, dass sich die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen ohne große Energiebarriere und nahe dem Hochgrenzbereich verläuft.

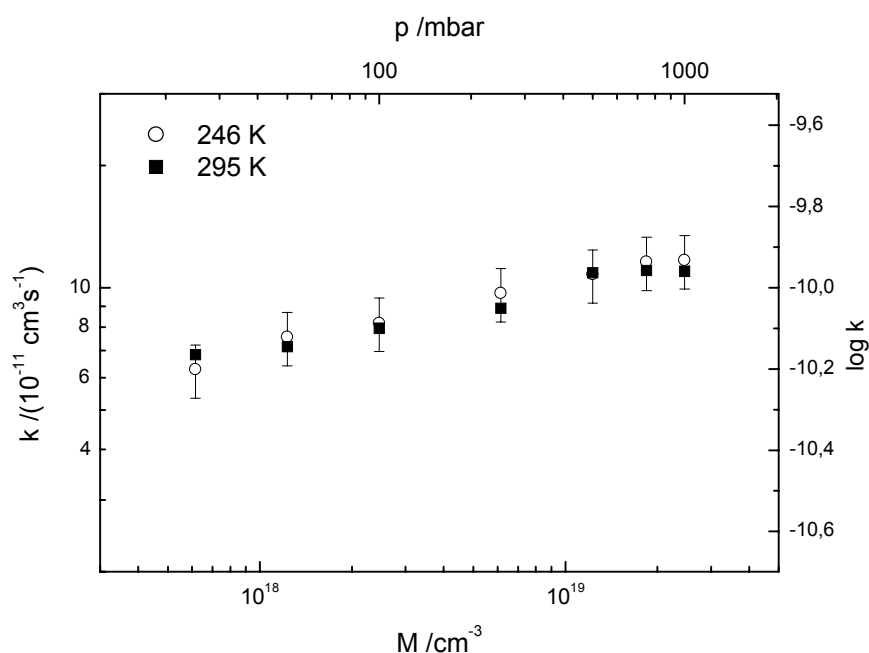


Abb. 3.4-11: Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 25 - 1000 \text{ mbar}$.

3.4.2.6 Vergleich mit Literaturdaten

Atkinson und Aschmann [1988] untersuchten den Chloratom-induzierten Abbau von Z-1,2-Dichlorethen bei $(298 \pm 2) \text{ K}$ und 980 mbar Gesamtdruck mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde ebenfalls die Relativmethode mit Ethen als Referenzsubstanz benutzt. Mit $k_{\text{Ref.}} = (1,06 \pm 0,03) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson und Aschmann, 1985] erhalten sie für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen $k = (9,65 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Wird für die Reaktion der Referenzsubstanz allerdings $k_{\text{Ref.}} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al., 1997] gewählt, so ergibt sich für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit

Chloratomen ein Wert von $k = 2,82 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, etwa dreimal so groß wie der Wert der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 3-22: Vergleich der Literaturdaten für die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen.

Temperatur Druck	A /($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	E _a /kJ/mol	k bei 298 K /($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	Literatur
298 K 980 mbar			($9,65 \pm 0,1$) ^{*1} 28,2 ^{*2}	Atkinson und Aschmann, [1987]
308 - 406 K 80 - 507 mbar	1,32	0,8	9,59	Kerr und Parsonage, [1972]
303 – 338 K 33,3 - 267 mbar	3,25	($4,9 \pm 2,9$)	0,445	Ayscough et al., [1962a]
303 - 354 K 20 - 40 mbar	3,32	($6,2 \pm 4,2$)	0,264	Ayscough et al., [1962b]
298 - 423 K 66,7 mbar	0,417	3,9	0,0839	Ayscough et al., [1961]
246 – 295 K. 10 mbar		0	($7,0 \pm 0,6$)	Diese Arbeit.
500 mbar		0	($10,8 \pm 1,0$)	
1000 mbar		0	($10,9 \pm 1,1$)	

^{*1} Mit $k_{\text{ref.}} = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson und Aschmann, 1985].

^{*2} Mit $k_{\text{ref.}} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al., 1997].

In Übereinstimmung mit dieser Arbeit beobachteten Kerr und Parsonage [1972], dass die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen Bereich von 80 - 507 mbar praktisch druckunabhängig ist. Wie aus Tabelle 3-22 entnommen werden kann, sind die absoluten Geschwindigkeitskonstanten von Kerr und Parsonage [1972] ebenfalls im Einklang mit dieser Arbeit.

Im Gegensatz dazu sind die Ergebnisse von Ayscough [1961, 1962a und 1962b] um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die der vorliegenden Arbeit. Aus diesem Grund wird auch die in diesen Arbeiten beobachtete relativ starke Temperaturabhängigkeit nicht weiter gedeutet.

Insgesamt gesehen lässt sich feststellen, dass die experimentell ermittelten Werte dieser Arbeit mit den aus der Literatur bekannten gut übereinstimmen.

3.5 Trichlorethen

3.5.1 OH-Radikal-induzierter Abbau

3.5.1.1 Mechanistische Untersuchungen

Der OH-induzierte Abbau von Trichlorethen wurde in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und für die Drücke von 10, 100 und 1000 mbar untersucht. Die Reaktionsmischung setzte sich hierbei aus Trichlorethen und Methylnitrit als Radikalvorläufer zusammen. In Abbildung 3.5-1 ist exemplarisch ein IR-Absorptionsspektrum von Trichlorethen und Methylnitrit vor und nach 20 min. Photolyse gezeigt.

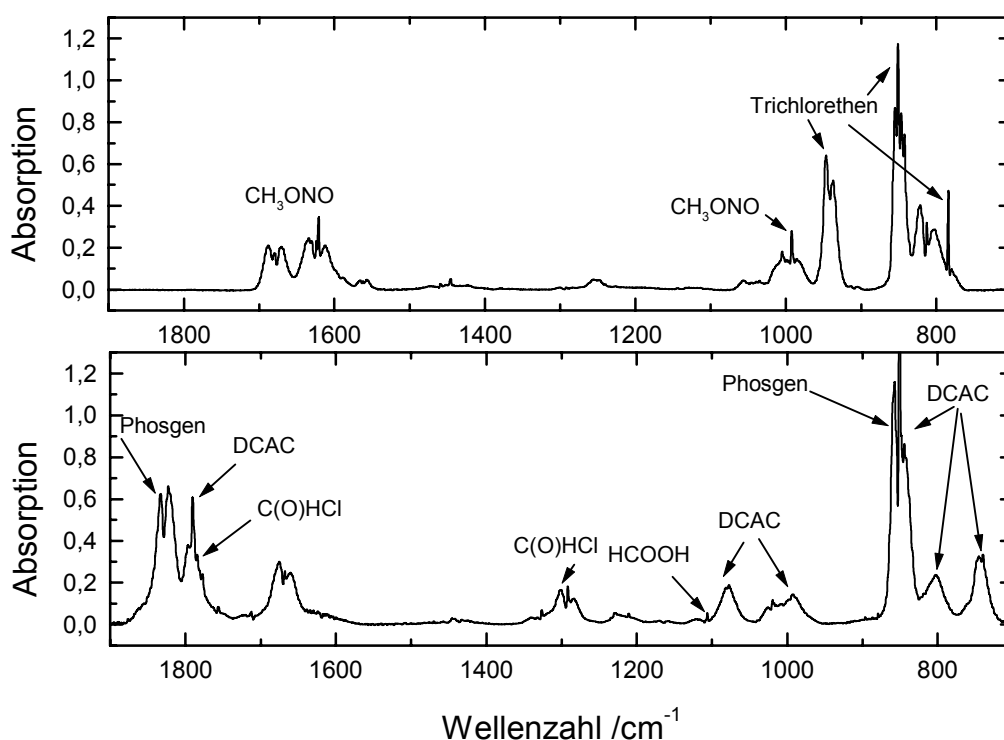


Abb. 3.5-1: IR-Absorptionsspektren aufgenommen vor (oben) und nach 20 min. Photolyse der Reaktionsmischung von Trichlorethen und Methylnitrit. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10 \text{ mbar}$ (DCAC = Dichloracetylchlorid).

Wie zu erkennen ist, ist Trichlorethen nach 20 min. Photolyse nicht mehr nachweisbar. Im Bereich von 1800 cm^{-1} treten $>\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen auf, die den Produkten Phosgen, Formylchlorid, Dichloracetylchlorid (DCAC) und Ameisensäure zugeordnet werden können. Nach erfolgter Photolyse wurde die Produktmischung 15 min. im Dunkeln belassen, wobei sich die Produktverteilung in dieser Zeitspanne nur unwesentlich ($< 2 \%$) änderte.

Die Integrationsgrenzen und integralen Absorptionskoeffizienten, die zur Auswertung der Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen verwendet wurden, sind im Anhang zusammengefasst.

In Abbildung 3.5-2 ist die C-Atombilanz der Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen bei einer Temperatur von $T = 273 \text{ K}$ und 100 mbar Gesamtdruck gezeigt, wobei die lineare Regression eine Steigung von 0,93 liefert.

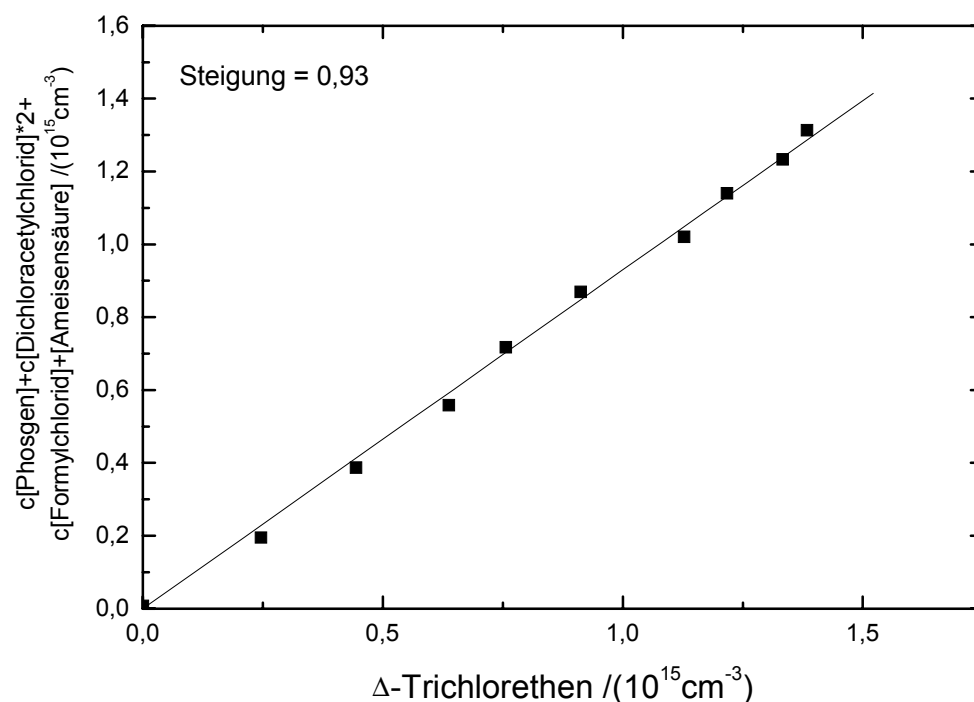


Abb. 3.5-2: C-Atombilanz der Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 273 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$.

Das Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen bei einer Temperatur von 273 K und 100 mbar Gesamtdruck ist in Abbildung 3.5-3 gezeigt.

Wie zu erkennen, ist Trichlorethen bereits nach 1260 s nahezu vollständig verbraucht, wobei die Produkte Dichloroacetylchlorid (DCAC), Phosgen, Formylchlorid und Ameisensäure entstanden sind. Die Konzentration der entstandenen Produkte ändert sich nicht nach Beendigung der Photolyse oder nach fünfzehnminütigem Stehen lassen der Reaktionsmischung im Dunkeln.

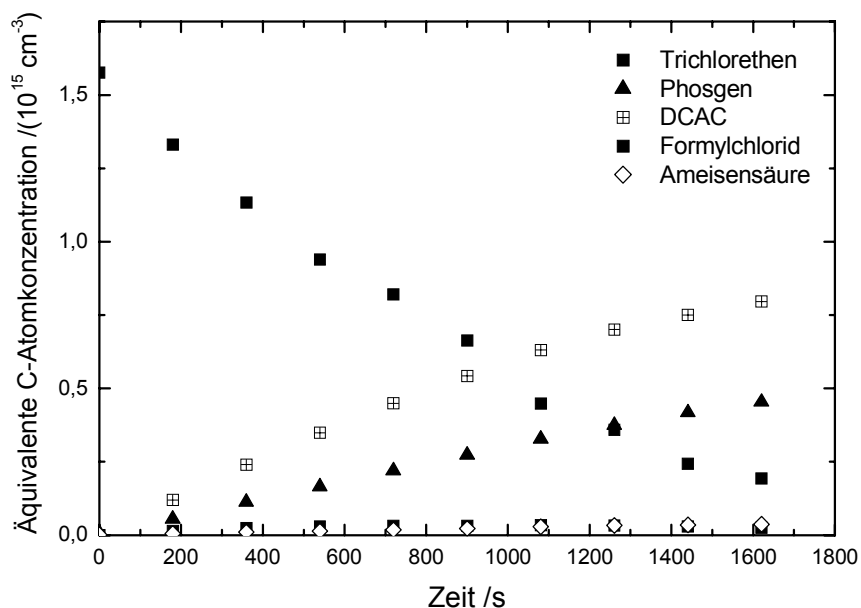


Abb. 3.5-3: Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 273 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$.

Die Ausbeuten der Produkte für die Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen für die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3-23 aufgeführt (auf 100 % normiert). Die Ausbeute an Dichloracetylchlorid beträgt durchschnittlich $(55 \pm 8) \%$ und ist unabhängig vom Gesamtdruck und von der Temperatur. Ebenfalls keine Temperatur- und Druckabhängigkeit zeigt die Ausbeute an Phosgen, die durchschnittlich $(36 \pm 5) \%$ beträgt. Die Nebenprodukte Ameisensäure $(5 \pm 1) \%$ und Formylchlorid $(4 \pm 1) \%$ weisen ebenfalls keine Temperatur- oder Druckabhängigkeit auf. Es wurden zudem marginale Ausbeuten ($< 1 \%$) an CO beobachtet.

Tabelle 3-23: Produktausbeuten für die Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen bei verschiedenen Gesamtdrücken und verschiedenen Temperaturen (auf 100 % normiert).

Druck /mbar	Dichloracetylchlorid /%	Phosgen /%	HC(O)Cl /%	Ameisensäure /%
246 K				
10	54	36	5	5
100	55	37	3	5
1000	53	37	3	7
253 K				
10	55	35	4	6
100	57	33	4	6
1000	56	33	6	8
263 K				
10	53	35	4	8
100	59	32	4	5
1000	58	32	5	5
273 K				
10	51	36	3	9
100	61	33	3	3
1000	59	34	4	3
283 K				
10	56	37	3	4
100	59	33	4	4
1000	59	32	5	4
295 K				
10	53	35	5	7
100	59	34	3	3
1000	56	34	4	3

Die Bildung der Produkte kann durch folgenden Reaktionsmechanismus beschrieben werden.

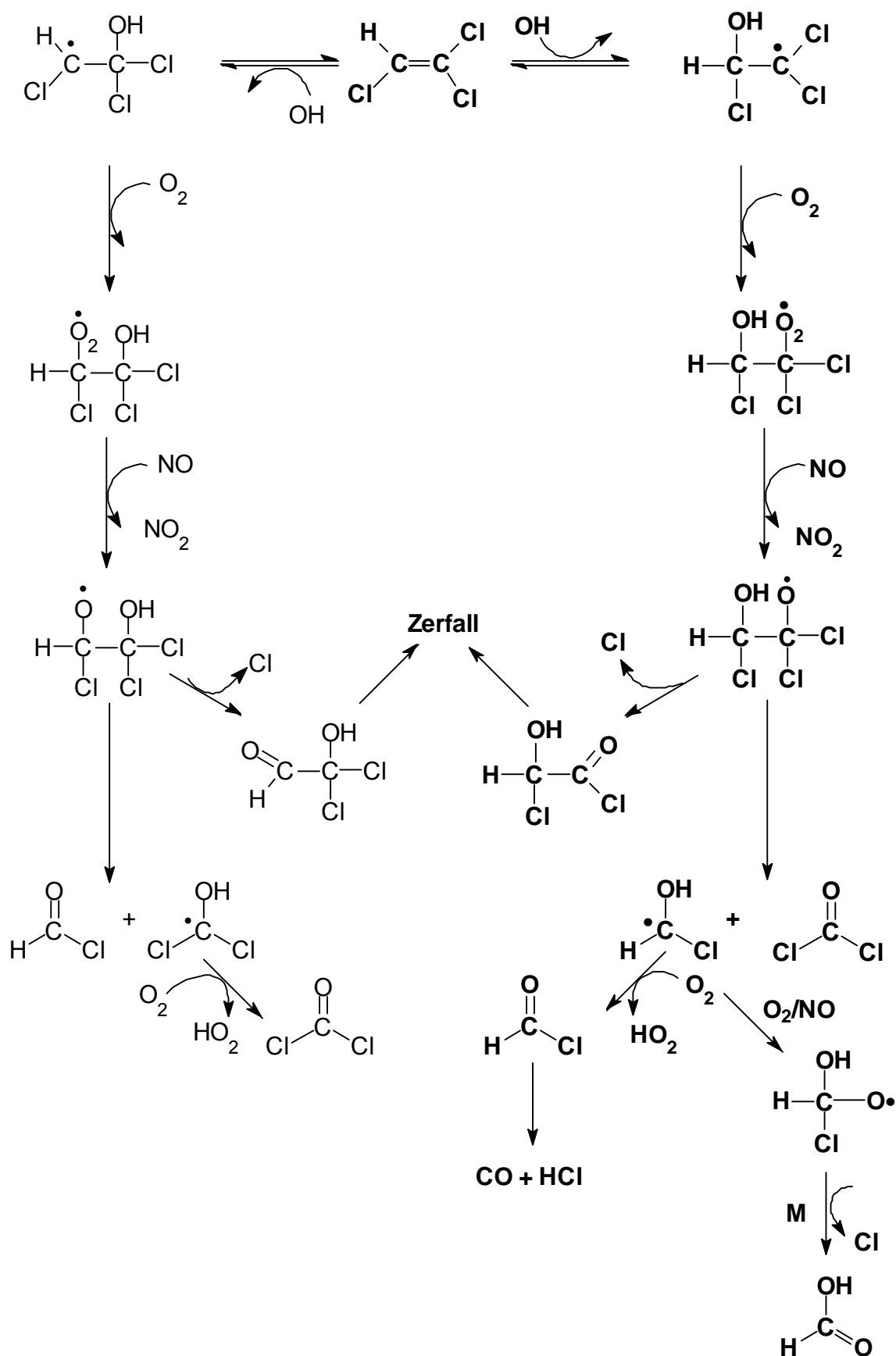
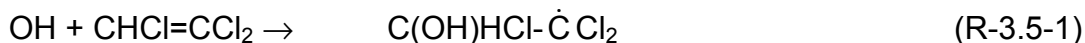
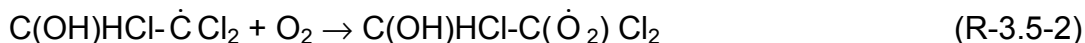


Abb. 3.5-4: Postulierter Reaktionsmechanismus des OH-Radikal-initiierten-Abbaus von Trichlorethen. Für die Deutung des beobachteten Produktes Dichloracetylchlorid (DCAC) siehe Text.

Der einleitende Schritt ist die Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung, wobei grundsätzlich zwei verschiedene Additionsprodukte möglich sind. Das OH-Radikal wird allerdings bevorzugt an das niedriger chlorierte C-Atom von Trichlorethen addiert, da sich so das stabilere Radikal bildet (R-3.5-1).



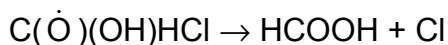
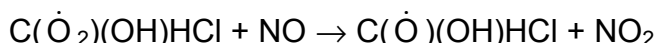
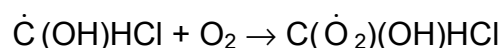
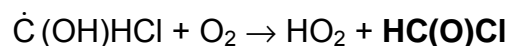
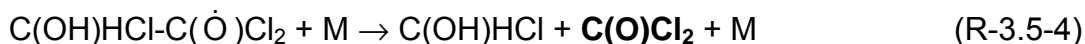
Unter den gegebenen Bedingungen wird Sauerstoff addiert unter Bildung des Peroxyradikals:



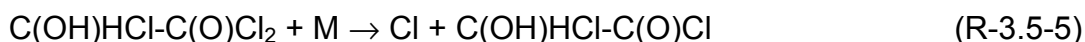
Das Peroxyradikal gehen durch Reaktion mit NO in das entsprechenden Ethoxyradikal über.



Das entstandene Ethoxyradikal kann durch C-C-Bindungsbruch oder Abspaltung eines Chloratoms weiterreagieren. Der C-C-Bindungsbruch ist thermodynamisch bevorzugt, da sich hierbei eine stabile C=O-Doppelbindung im Produkt Phosgen ausbildet. Die Reaktionsenthalpie für diesen Prozess beträgt $\Delta H_R = -67 \text{ kJ/mol}$ [Bertrand et al., 1971]³. Die mit dem C-C-Bindungsbruch neben Phosgen ebenfalls entstehenden C(OH)HCl-Radikale werden zu Formylchlorid und Ameisensäure oxidiert.



Auch die Abspaltung eines Chloratoms aus dem in R-3.5-3 entstandenen Ethoxyradikal ist mit $\Delta H_R = -54 \text{ kJ/mol}$ [Bertrand et al., 1971] exotherm.



Hierbei entsteht ein α -substituiertes Acetylchlorid (2-Chlor-2-hydroxyacetylchlorid). Seine Absorptionssignale würden u.a. im Bereich $3500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (O-H-

³ Die Reaktionsenthalpien sind von den analogen β -Chlorethoxyverbindungen abgeleitet worden, da davon ausgegangen werden kann, dass die induktiven Effekte des Chloratoms vergleichbar sind mit denen der OH-Gruppe.

Streckschwingung) erwartet, wurden aber nicht beobachtet. Das bedeutet, dass sich keine stabilen Moleküle, die eine OH-Gruppe tragen, gebildet haben. Die α -Hydroxyverbindung zerfällt möglicherweise in einer konzertierten Reaktion zu zwei Molekülen Formylchlorid.



Da keine weiteren Produkte im Spektrum identifiziert wurden, ist der Zerfall der α -Hydroxyverbindungen in die schon identifizierten Produkte Phosgen und Formylchlorid eine sinnvolle Erklärung.

Wegen der Identität der Produkte aus den beiden alternativen Zerfallskanälen des 1,1,2-Trichlor-2-Hydroxy-Ethoxyradikals infolge des C-C- bzw. C-Cl-Bindungsbruchs kann über das Ausmaß der relativen Fragmentierung keine Aussage gemacht werden. Dass Cl-Eliminierung aber in beträchtlichem Ausmaß stattfindet, wird aus der Beobachtung von Dichloracetylchlorid (DCAC) deutlich, das nur ein Produkt der Reaktion von Cl-Atomen mit Trichlorethen sein kann (siehe Abschnitt 3.5.2).

Der Grunde für das Eingreifen der Chloratome in den OH-induzierten Abbau von Trichlorethens ist ihre deutlich höhere Reaktivität. Die Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen ist um den Faktor 40 langsamer als die Konkurrenzreaktion mit Chloratomen ($k_{\text{OH}} + \text{CHCl}=\text{CCl}_2 = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Cl}} + \text{CHCl}=\text{CCl}_2 = 8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Dämmer, 1996]. Wie aus dem Reaktionsmechanismus (Kapitel 3.5.2) entnommen werden kann, bilden sich darüber hinaus die Chloratome im Verlauf der Reaktion wieder zurück, während die OH-Radikale dies nach erfolgter Addition nicht tun, d.h. die Reaktion mit Chloratomen ist katalytisch. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Literatur. Untersuchungen von Kleindienst et al. [1989] zeigen, dass die Chloratombildung in der Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen eine Ausbeute von $(63 \pm 34) \%$ zeigt.

Um Nebenreaktionen der entstandenen Produkte ausschließen zu können, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Produkte mit den Chloratomen bzw. den OH-Radikalen betrachtet werden.

Tabelle 3-24: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Produkte mit OH-Radikalen und Chloratomen (298 K und 1000 mbar).

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	Literatur
	/ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	
Dichloracetylchlorid + Cl	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-14}$	<i>Catoire et al.</i> , [1997]
Phosgen + OH	$\leq 5 \cdot 10^{-15}$	<i>Atkinson et al.</i> , [1997]
Phosgen + Cl	$3,2 \cdot 10^{-27}$	<i>Bodenstein</i> , [1938]
Ameisensäure + OH	$4,0 \cdot 10^{-13}$	<i>DeMore et al.</i> , [1997]
Ameisensäure + Cl	$2,0 \cdot 10^{-14}$	<i>Atkinson et al.</i> , [1997]

Diese Reaktion von Dichloracetylchlorid mit Chloratomen ist sehr langsam und hat keinen signifikanten Einfluss auf das Reaktionssystem. Ebenso kann der alternativ mögliche photolytische Abbau von DCAC ausgeschlossen werden, da die verwendeten Lampen ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) keine Photolyse von DCAC bewirken.

Es wird ausgeschlossen, dass Phosgen und Ameisensäure mit Chloratomen oder OH-Radikalen in diesem Reaktionssystem abgebaut wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen nur stabile C_1 -Produkte (Phosgen, Formylchlorid und Ameisensäure) entstehen. Die sekundäre Reaktion mit Chloratomen ist katalytisch und führt zu C_1 - und C_2 -Produkten (Phosgen, DCAC) (siehe Kapitel 3.5.2).

3.5.1.2 Vergleich mit Literaturdaten

Tuazon et al. [1988] untersuchten den oxidativen Abbau von Trichlorethen mit OH-Radikalen bei einer Temperatur von $(298 \pm 2) \text{ K}$ und einem Gesamtdruck von 980 mbar. Die Produktstudien wurden ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie erstellt. Die Experimente wurden in Anwesenheit und auch in Abwesenheit eines Chloratom-Fängers (Ethan und Dimethylether) durchgeführt, wobei Dichloracetylchlorid in Abwesenheit eines Radikalfängers mit einem Anteil von 58 % nachgewiesen wurde. Dies kann durch die vorliegende Arbeit bestätigt werden. Sie beobachteten, dass in Anwesenheit des Radikalfängers die Konzentration von Dichloracetylchlorid auf 19 % sinkt. Phosgen und Formylchlorid wurden in Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit beobachtet, wobei ihre Formylchloridkonzentration stark variiert. Ameisensäure wurde nicht gefunden.

Tabelle 3-25: Produktausbeuten der Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen.

Temperatur Druck	DCAC I/%	Phosgen I/%	Formylchlorid I/%	Ameisensäure I/%	Literatur I/%
298 K 980 mbar	(19 ± 3)* ¹ (50 ± 5) (51 ± 2)	(40 ± 6) (15 ± 3) (14 ± 1)	6 20 14	- - -	<i>Tuazon et al.</i> , [1988]
305 K	62* ²	13	15	11	<i>Gay et al.</i> , [1976]
246 – 295 K 1000 mbar	(25 ± 3)	(45 ± 5)	(15 ± 2)	-	<i>Dämmer</i> , [1996]
246 – 295 K 1000 mbar	(55 ± 8)	(36 ± 5)	(5 ± 1)	(5 ± 1)	Diese Arbeit

*¹ In Anwesenheit eines Radikalfängers.

*² Entnommen aus Abbildung 11.

Untersuchungen von Dämmer [1996], die in Anwesenheit eines Radikalfängers (DME) durchgeführt wurden, sind ebenfalls in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Tuazon et al.* [1988].

Die Untersuchungen von *Gay et al.* [1976] wurden ebenfalls mit Hilfe der IR-Spektroskopie durchgeführt. Neben den OH-Radikalen waren O, O₃ und HO₂ im Reaktor vorhanden. Die Reaktion von Trichlorethen mit O₃ und O-Atomen ist deutlich langsamer als die Reaktion mit OH-Radikalen ($k_{O_3 + C_2HCl_3} \leq 5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1997] und $k_{O + C_2HCl_3} = 9,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Cvetanovic, 1987]). Als Hauptprodukt wiesen *Gay et al.* [1976] Dichloracetylchlorid mit einem Anteil von 62 % nach. Diese Angaben stehen in Übereinstimmung mit den Werten, die in dieser Arbeit nachgewiesen wurden. *Gay et al.* [1976] beobachteten in Übereinstimmung mit dieser Arbeit ebenfalls die drei weiteren Abbauprodukte Phosgen, Formylchlorid und Ameisensäure.

Bei allen bislang durchgeführten Untersuchungen konnte die Chloratombildung nicht unterdrückt werden. In der vorliegenden Arbeit konnte allerdings der Einfluss der Chloratome in dem Sinne quantifiziert werden, dass beim OH-induzierten Abbau nur C₁-Produkte entstehen und das DCAC ausschließlich aus der Reaktion mit Chloratomen stammt.

3.5.2 Chloratom-induzierter Abbau

3.5.2.1 Mechanistische Untersuchungen

Die Untersuchung des Cl-induzierten Abbaus von Trichlorethen wurde in einem Temperaturbereich von 246 – 295 K und für die Drücke 10, 100 und 1000 mbar durchgeführt. Die Reaktionsmischung setzte sich hierbei aus Trichlorethen und Cl_2 als Radikalvorläufer zusammen. In Abbildung 3.5-5 ist ein IR-Absorptionsspektrum der Ausgangsmischung von Trichlorethen und Cl_2 vor und nach 20 min Photolyse gezeigt.

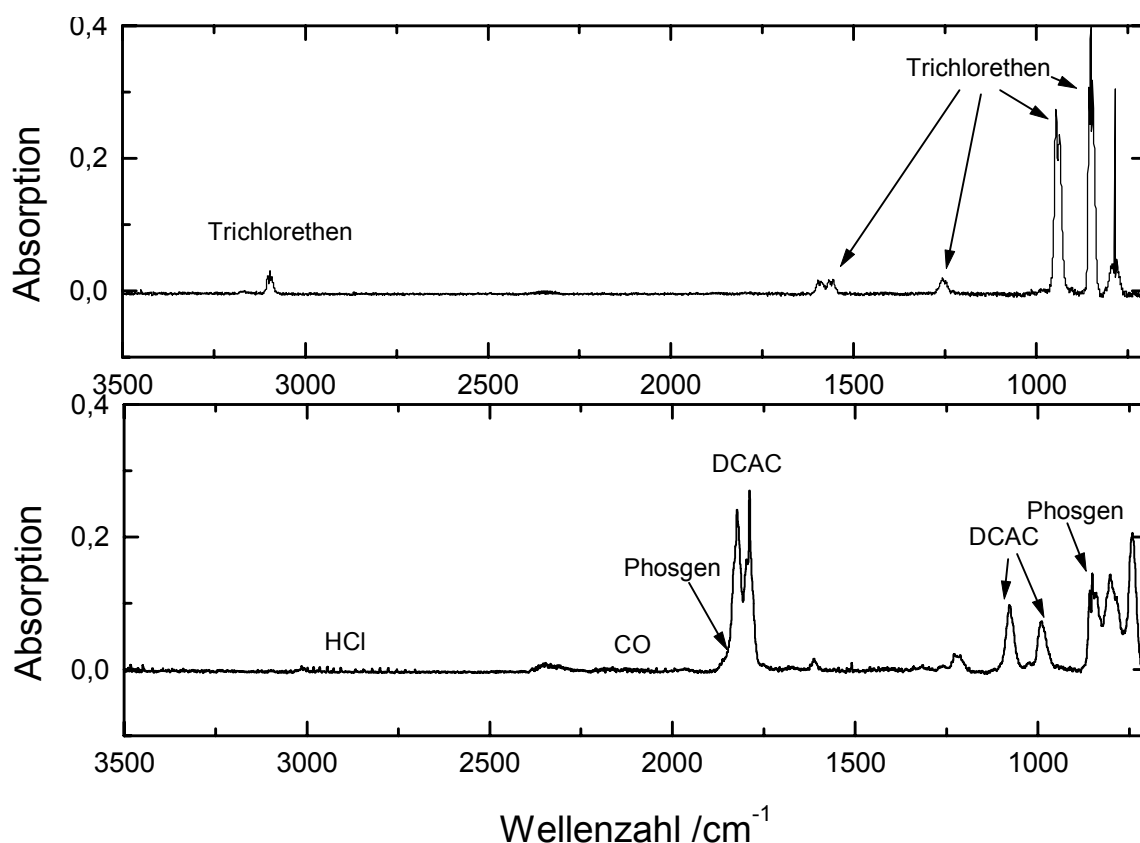


Abb. 3.5-5: IR-Absorptionsspektren aufgenommen vor (oben) und nach 20 min. Photolyse der Reaktionsmischung von Trichlorethen und Cl_2 . Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Wie daraus entnommen werden kann, ist Trichlorethen nach 20 min. vollständig abgebaut. Im Bereich von 1800 cm^{-1} treten die $>\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen auf, wobei diese Dichloracetylchlorid (DCAC) und Phosgen zugeordnet werden können. Außerdem konnten marginale Konzentrationen an CO und HCl im Spektrum nachgewiesen werden. Im Anhang werden die Integrationsgrenzen und integralen Absorptionskoeffizienten, die zur Auswertung der Reaktion von Trichlorethen mit Cl-Atomen verwendet wurden, zusammengefasst.

3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.5-6 ist die C-Atombilanz der Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen bei einer Temperatur von 295 K und 1000 mbar Gesamtdruck gezeigt. Die lineare Regression liefert eine Steigung von 0,85. Die fehlenden 15 % sind damit zu erklären, dass sich die Absorptionsbanden der Produkte überlagern.

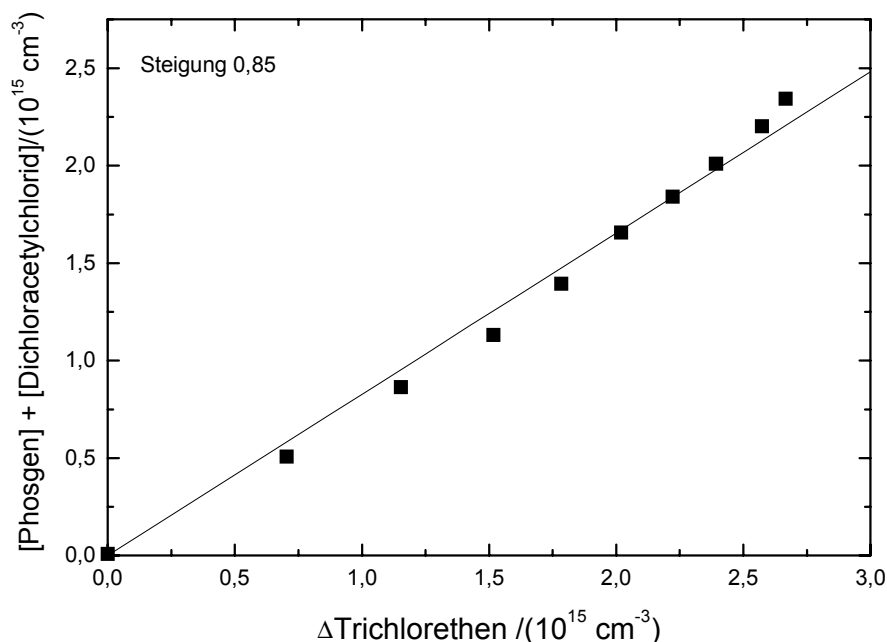


Abb. 3.5-6: C-Atombilanz der Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Wie aus Abbildung 3.5-7 entnommen werden kann, ist Dichloracetylchlorid das Hauptabbauprodukt der Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen. Die Ausbeute beträgt $(88 \pm 12) \%$. Die Phosgenausbeute wurde mit $(12 \pm 2) \%$ bestimmt.

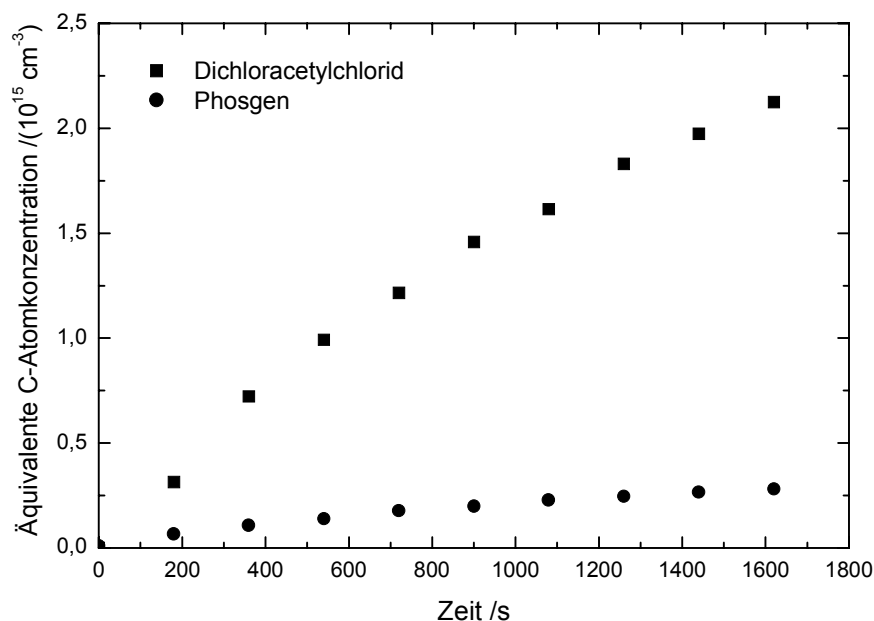


Abb. 3.5-7: Konzentrations-Zeit-Diagramm für die Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Tabelle 3-26 zeigt, dass die Produktausbeute der Chloratom-initiierten Oxidation unabhängig von der Temperatur oder vom Druck ist. Formylchlorid wurde nicht detektiert, aber es wurden sehr geringe Konzentrationen ($< 1\%$) von CO und HCl nachgewiesen, die aus dem Zerfall von Formylchlorid stammen.

Tabelle 3-26: Produktausbeuten für die Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen bei verschiedenen Gesamtdrücken und verschiedenen Temperaturen (auf 100 % normiert).

Druck /mbar	Dichloracetylchlorid /%	Phosgen /%
246 K		
10	88	12
100	85	15
1000	91	9
253 K		
10	89	11
100	92	8
1000	90	10
263 K		
10	95	5
100	94	6
1000	90	10
273 K		
10	87	13
100	90	10
1000	93	7
283 K		
10	90	10
100	92	8
1000	89	11
295 K		
10	90	10
100	92	8
1000	88	12

Die Ausbeute an Dichloracetylchlorid beträgt unabhängig vom Gesamtdruck und von der Temperatur ($90 \pm 13\%$). Es existiert auch keine signifikante Temperatur- und Druckabhängigkeit für die Ausbeute an Phosgen, die durchschnittlich ($10 \pm 1\%$) beträgt. Da die Kohlenstoffbilanzen nicht vollständig sind, kann davon ausgegangen werden, dass Formylchlorid zu CO und HCl zerfallen ist, oder die Konzentration von Formylchlorid so klein ist, dass sie unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

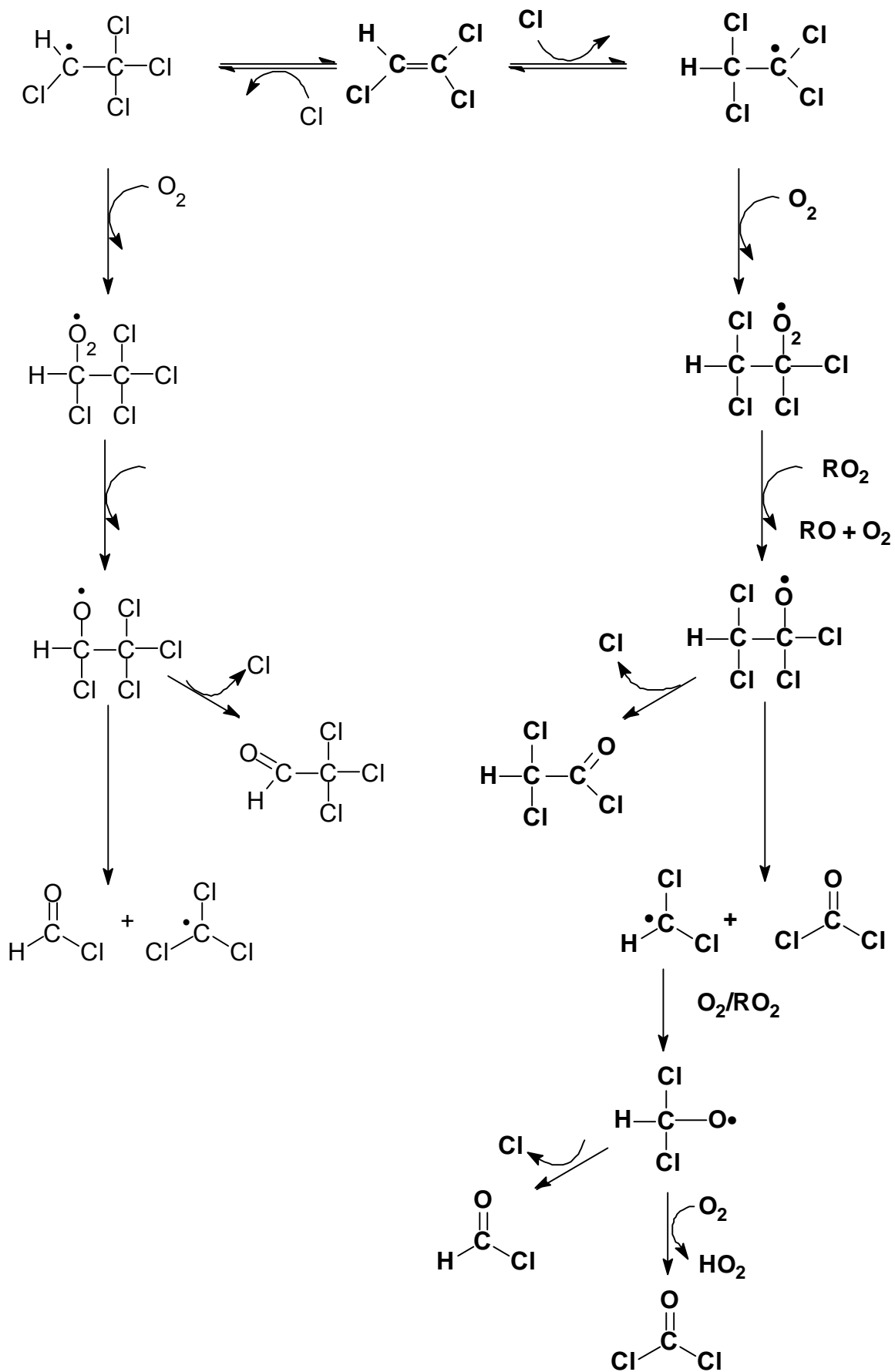


Abb. 3.5-8: Postulierter Reaktionsmechanismus der Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen.

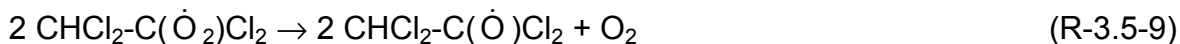
Das Chloratom wird an die C-C-Doppelbindung addiert, wobei zwei verschiedene Additionsprodukte möglich sind.



Die Reaktion mit Sauerstoff liefert das entsprechende Peroxyradikal.



Das Peroxyradikal (1,1,2,2-Tetrachlorperoxyradikal) kann unter Sauerstoffabspaltung zu einem Chlor-Ethoxyradikal übergehen.



Das Chlor-Ethoxyradikal kann durch C-C-Bindungsbruch oder Abspaltung eines Chloratoms weiterreagieren. Während der C-C-Bindungsbruch mit $\Delta H_R = -67$ kJ/mol exotherm ist, beträgt die Reaktionsenthalpie für die Cl-Abspaltung $\Delta H_R = -54$ kJ/mol [Atkinson *et al.*, 1997]. Beim C-C-Bindungsbruch entsteht Phosgen und ein $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$ -Radikal.

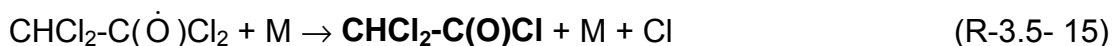


Das Dichlormethyl-Radikal wird durch folgende Sequenz in die Produkte Phosgen oder Formylchlorid überführt, wobei eine Konkurrenz zwischen der Cl-Eliminierung und der O_2 -Reaktion auftritt.



Wie den quantitativen Auswertungen zu entnehmen ist, bilden sich nur marginalen Menge an CO, die aus dem Zerfall von Formylchlorid stammen, d. h. das Dichlormethyl-Radikal wird hauptsächlich zu Phosgen weiterreagieren.

Durch Abspaltung von Chlor entsteht aus dem 1,1,2,2-Tetrachlorethoxyradikal Dichloracetylchlorid.



Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass der Abbau der Chlor-Ethoxyradikale auf zwei Arten geschehen kann. Einerseits kann ein Cl-Atom eliminiert werden, andererseits kann es zu einem C-C-Bindungsbruch kommen.

Welcher der beiden Wege bevorzugt wird, hängt von den Reaktionsenthalpien ΔH bei Bruch der C-Cl-Bindung bzw. der C-C-Bindung ab. Für das $\text{CHCl}_2\text{-C}(\dot{\text{O}})\text{Cl}_2$ -Radikal wird der Abbau überwiegend über Cl-Eliminierung ablaufen, da die Cl-Eliminierung thermodynamisch günstiger ist als der C-C-Bindungsbruch. Dies kann auch durch die oben stehende Produktanalyse bestätigt werden; es bildet sich zu 90 % Dichloracetylchlorid. Phosgen wird über den C-C-Bindungsbruch gebildet und steht mit der Bildung von Formylchlorid in Konkurrenz, wobei Formylchlorid nicht identifiziert wurde, aber in einigen Spektren findet man CO und HCl in marginalen Konzentrationen. Die quantitative Auswertung kann die hier gemachten Überlegungen über die Abbauewege der Ethoxyradikale bestätigen.

3.5.2.2 Vergleich mit Literaturdaten

Hasson und Smith [1999], *Catoire et al.* [1997] und *Ariya et al.* [1997] untersuchten den oxidativen Abbau von Trichlorethen mit Chloratomen bei einer Temperatur von 298 K und bei einem Druck von 933 mbar mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Die Experimente von *Sanhueza et al.* [1976] wurden bei einer Temperatur von 305 K und zwischen 10 und 600 mbar mit Hilfe der IR-Spektroskopie und anschließender GC-Analyse durchgeführt.

Tabelle 3-27: Produktausbeuten der Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen.

Temperatur Druck	DCAC I%	Phosgen I%	Formylchlorid I%	Literatur I%
298 K 933 mbar	(91 ± 3)	(4,5 ± 1)	(4,5 ± 1)	<i>Hasson und Smith</i> , [1999]
296 K 933 mbar	(91 ± 10)	(4,6 ± 0,5)	(4,4 ± 0,6)	<i>Catoire et al.</i> , [1997]
296 K 933 mbar	(87 ± 11)	(13 ± 2)	-	<i>Ariya et al.</i> , [1997]
305 K 5 – 600 mbar	90	-	-* ¹	<i>Sanhueza et al.</i> , [1976]
	(90 ± 13)	(10 ± 2)	-* ¹	Diese Arbeit.

*¹ CO wurde detektiert (< 1 %).

Bei allen Untersuchungen der Reaktion von Trichlorethen mit Chloratomen wird Dichloracetylchlorid als Hauptprodukt erhalten, wobei die Ausbeute 90 % beträgt. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die in dieser Arbeit erhalten wurden. In den Arbeiten von *Hasson und Smith* [1999] und *Catoire et al.* [1997] wurde beobachtet, dass die Ausbeuten an Phosgen und Formylchlorid

jeweils 4,5 % betragen. *Ariya et al.* [1997] wiesen nur Phosgen als weiteres Abbauprodukt nach und bestimmten die Ausbeute mit $(13 \pm 2) \%$. Im Rahmen der Fehlergrenzen sind die Ausbeuten an Phosgen mit der in der vorliegenden Arbeit ermittelten widerspruchsfrei. *Ariya et al.* [1997] beschreiben ebenfalls die Formylchloridkonzentration als vernachlässigbar gering.

3.6 Tetrachlorethen

3.6.1 Mechanistische Untersuchungen

Die Untersuchungen der Reaktion von Tetrachlorethen mit OH-Radikalen wurden bei einer Temperatur von 295 K durchgeführt; die verwendete Reaktionsmischung bestand aus Methylnitrit, Tetrachlorethen und synthetischer Luft. Die IR-Spektren der Reaktionsmischung vor, nach 30 und nach 45 min. Photolyse sind in Abbildung 3.6.1 gezeigt.

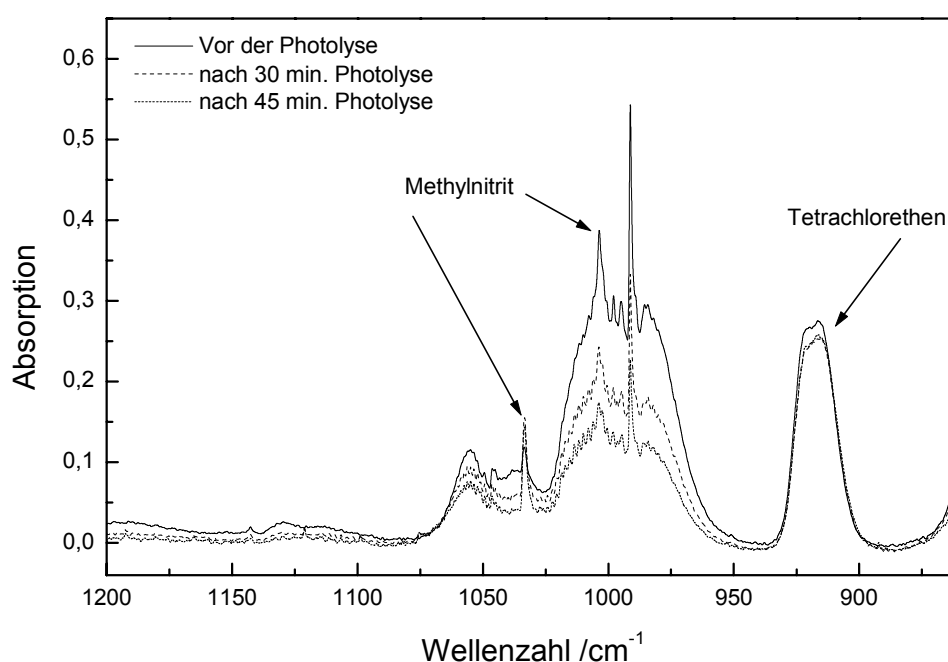


Abb. 3.6-1: Ausschnitt aus den IR-Spektren zwischen 860 und 1200 cm^{-1} der Reaktionsmischung von Tetrachlorethen und Methylnitrit. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Wie aus dieser Abbildung zu entnehmen ist, ist Methylnitrit innerhalb von 45 min. fast vollständig abgebaut. Die Absorptionsbande von Tetrachlorethen bei 925 cm^{-1} dagegen bleibt während der gesamten Photolysezeit nahezu unverändert, d.h. Tetrachlorethen wird praktisch nicht abgebaut. Des weiteren wurde die Reaktion von Tetrachlorethen mit OH-Radikalen bei verschiedenen Gesamtdrücken zwischen 10 und 1000 mbar untersucht. Längere Photolysezeiten wurden nicht angewendete, da sonst vermehrt unerwünschte heterogene Reaktionen auftreten.

Da sich die Reaktion von Tetrachlorethen mit OH-Radikalen für die verwendete Apparatur als zu langsam herausgestellt hat, wurde nur der Chloratom-initiierte Abbau von Tetrachlorethen untersucht. Die Produktstudien der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen wurden sowohl durch Auswertung der Spektren,

die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aufgenommen wurden, erstellt, als auch durch eine gesonderte Produktanalyse durchgeführt.

3.6.2 Mechanistische Untersuchungen

Die Konzentrationen von Edukten und Produkten wurden mit Hilfe von Kalibriermessungen bestimmt. Die integralen Absorptionskoeffizienten sind im Anhang zusammengefasst.

Wie aus den nachstehenden Absorptionsspektren zu entnehmen ist, enthält das IR-Spektrum der Reaktionsmischung von Tetrachlorethen und Chlor in synthetischer Luft vor der Photolyse nur zwei Absorptionsbanden, die dem Tetrachlorethen zugeordnet werden können. Nach einer Photolysezeit von 5 min. ist Tetrachlorethen vollständig abgebaut. Die Absorptionsbanden der Produkte Phosgen und Trichloracetylchlorid können identifiziert und deutlich voneinander unterschieden werden.

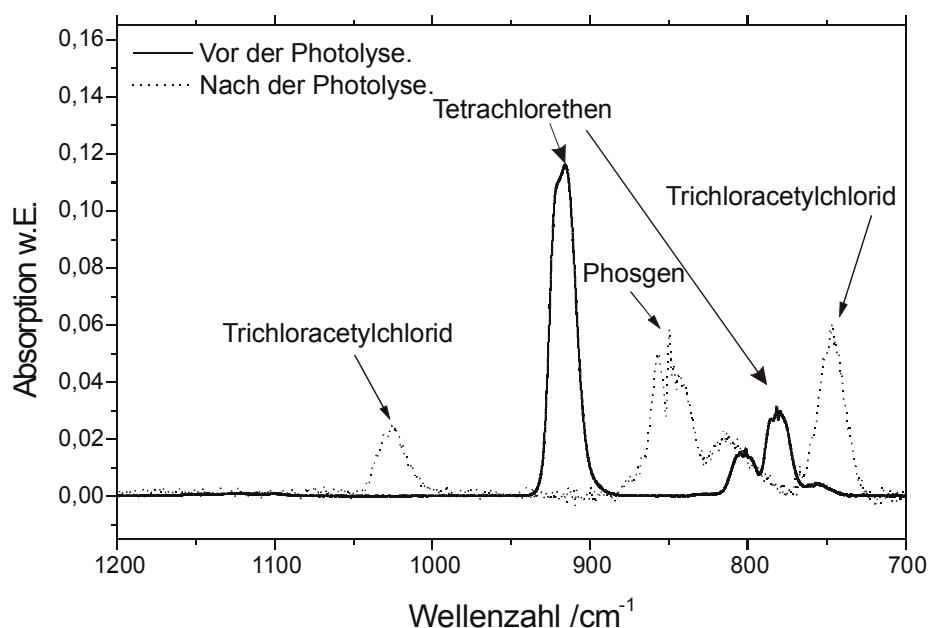


Abb. 3.6-2: Ausschnitt aus den Absorptionsspektren der Reaktionsmischung von Tetrachlorethen und Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Neben der qualitativen Ermittlung der Reaktionsprodukte kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie auch eine quantitative Auswertung erfolgen. Dazu ist in Abbildung 3.6-3 ein Konzentrations-Zeit-Profil der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen bei 246 K und 100 mbar Gesamtdruck gezeigt.

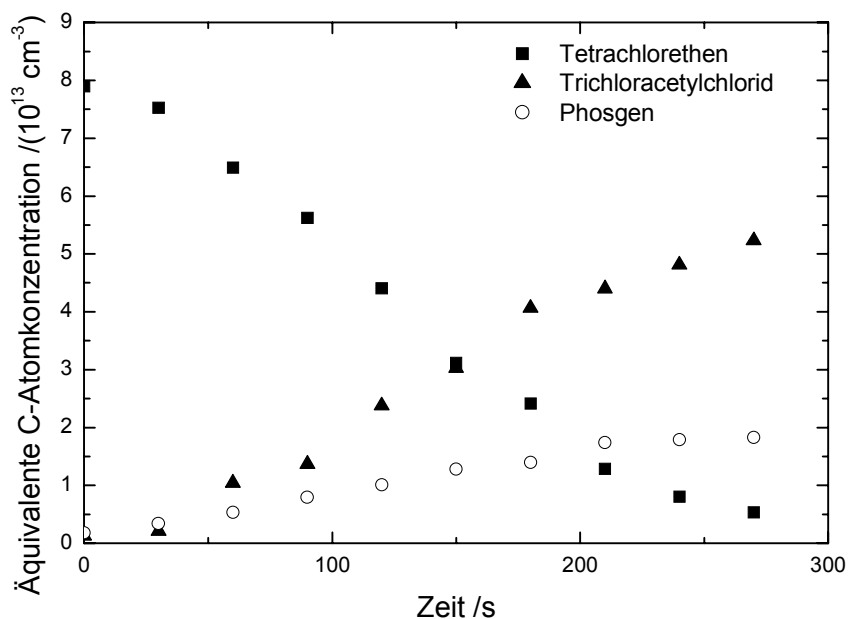


Abb. 3.6-3: Konzentrations-Zeit-Profil der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$, $[\text{Tetrachlorethen}] = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Cl}_2] = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Wie hieraus entnommen werden kann, ist Tetrachlorethen nach einer Reaktionszeit von 300 s fast vollständig abgebaut. Die Hauptprodukte sind Trichloracetylchlorid und Phosgen, die in einem Verhältnis von 2:1 gebildet werden. Wie Abbildung 3.6-4 veranschaulicht, ist die C-Atombilanz vollständig und erreicht einen Wert von 95 %.

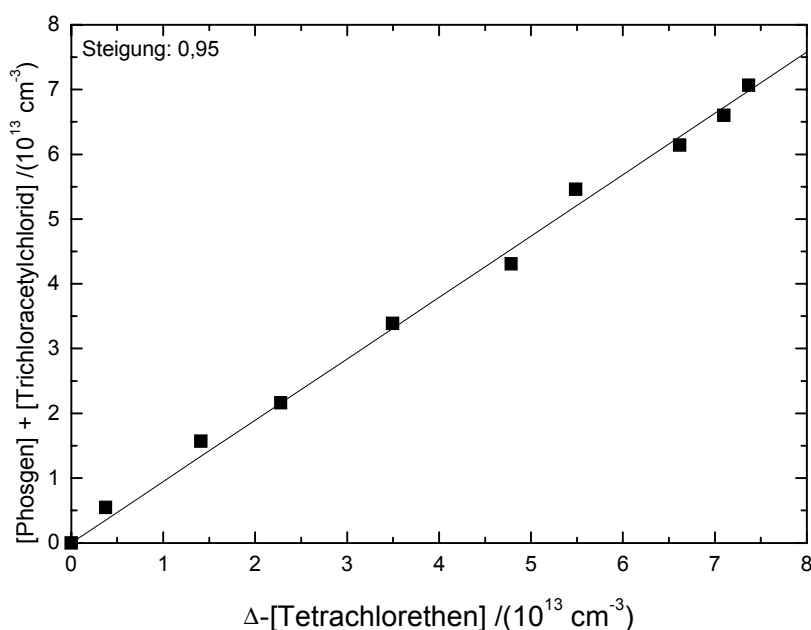


Abb. 3.6-4: C-Atombilanz der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$, $[\text{Tetrachlorethen}] = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Cl}_2] = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Um mögliche Reaktionen von Zwischenprodukten mit den Ausgangsverbindungen, die in der Literatur [Hasson und Smith, 1999] diskutiert werden, zu überprüfen, wurde die Produktverteilung der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen als Funktion der Tetrachlorethen- und der Chlorkonzentration bei verschiedenen Drücken und Temperaturen untersucht.

3.6.2.1 Variation der Chlorkonzentration

In Abbildung 3.6-5 ist die Abhängigkeit der Produktverteilung der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen als Funktion der Chlorkonzentration bei 295 K und 100 mbar Gesamtdruck dargestellt. Die Chlorkonzentration $[Cl_2]$ wurde in einem Bereich von $(5,5 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-3}$ variiert, wobei die Tetrachlorethenkonzentration ($5,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) konstant gehalten wurde.

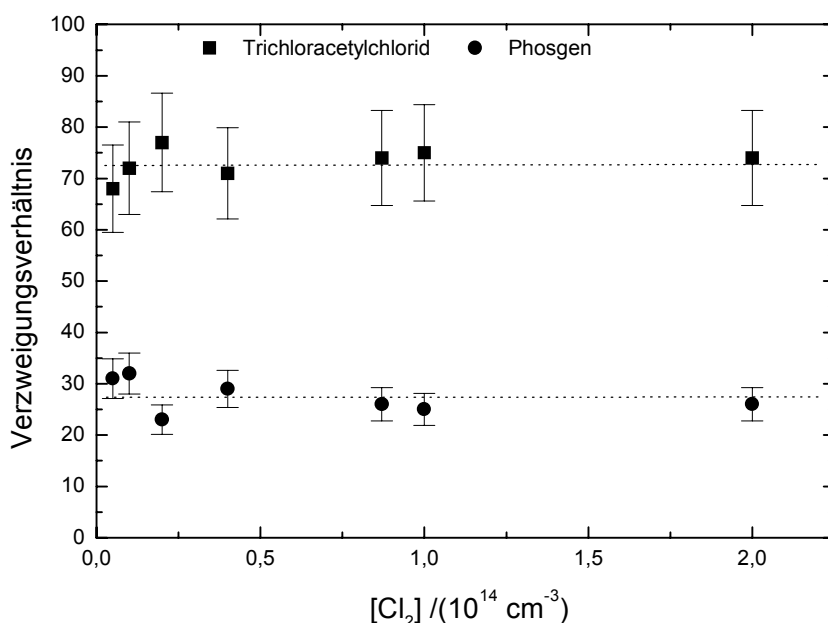


Abb. 3.6-5: Verzweigungsverhältnis der Produkte Phosgen und Trichloracetylchlorid der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen als Funktion der eingesetzten Chlorkonzentration. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100 \text{ mbar}$, $[Tetrachlorethen] = 5,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[Cl_2] = (5,5 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-3}$.

Aus der Abbildung kann entnommen werden, dass die Ausbeute an Trichloracetylchlorid und Phosgen $(73 \pm 9) \%$ bzw. $(27 \pm 3) \%$ beträgt. Es zeigt sich, dass das Verzweigungsverhältnis der Produkte Phosgen und Trichloracetylchlorid im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig von der gewählten Chlorkonzentration ist. Auch bei $T = 246 \text{ K}$ und unter den sonst selben Reaktionsbedingungen ist die Produktverteilung unabhängig von der Chlorkonzentration.

3.6.2.2 Variation der Tetrachlorethenkonzentration

Des weiteren wurde die Produktverteilung der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen als Funktion der Tetrachlorethenkonzentration untersucht. Das Verzweungsverhältnis der Produkte Phosgen und Trichloracetylchlorid für drei verschiedene Gesamtdrücke (100, 500, 1000 mbar) bei 295 K ist Abbildung 3.6.6 gezeigt. Zur besseren Übersicht sind nur die Fehlerbalken für 100 mbar Gesamtdruck in die Abbildung eingefügt. Die Chlorkonzentration wurde bei $1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ konstant gehalten, während die Tetrachlorethenkonzentration in dem Bereich $(1,5 \cdot 10^{13} - 3,5 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-3}$ variiert wurde.

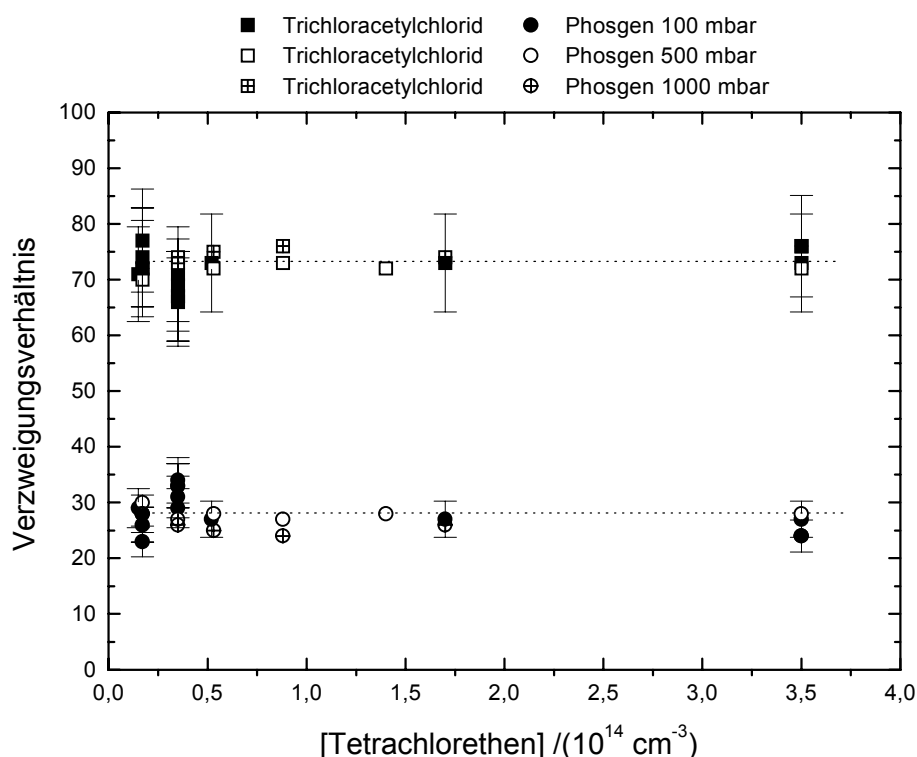


Abb. 3.6-6: Verzweungsverhältnis der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen als Funktion der eingesetzten Tetrachlorethenkonzentration. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100, 500 \text{ und } 1000 \text{ mbar}$, $[\text{Tetrachlorethen}] = 1,5 \cdot 10^{13} - 3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, betragen die Ausbeuten der Produkte Trichloracetylchlorid und Phosgen durchschnittlich (71 ± 8) bzw. $(29 \pm 3) \%$ und sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der jeweiligen Tetrachlorethenkonzentration. Die gepunkteten Linien geben für die drei verschiedenen Drücke die durchschnittliche Ausbeute der Produkte Trichloracetylchlorid und Phosgen an.

Die resultierende Produktverteilung der Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen, aber für $T = 246 \text{ K}$ ist in Abbildung 3.6-7 gezeigt. Zur Vereinfachung

sind nur die Fehlerbalken für 100 mbar Gesamtdruck eingezeichnet. Die gepunkteten Linien geben die durchschnittliche Ausbeute an Trichloracetylchlorid (71 ± 8 %) bzw. Phosgen (29 ± 4 %) an. Wie zu erkennen ist, ist die Produktverteilung in dem gewählten Konzentrationsbereich auch bei einer Temperatur von 246 K von der Tetrachlorethenkonzentration unabhängig.

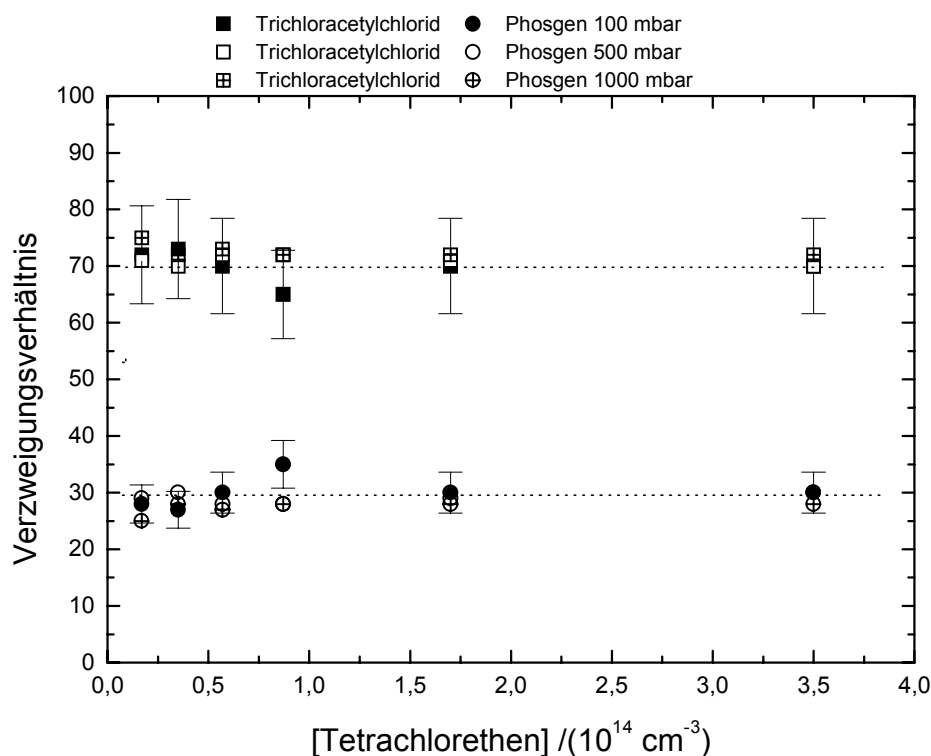


Abb. 3.6-7: Verzweigungsverhältnis der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen als Funktion der eingesetzten Tetrachlorethenkonzentration. Experimentelle Bedingungen: $T = 246$ K, $p_{\text{ges.}} = 100, 500$ und 1000 mbar, $[\text{Tetrachlorethen}] = (1,5 \cdot 10^{13} - 3,5 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Ebenso kann keine Druckabhängigkeit der Produktverteilung beobachtet werden. Die Ausbeute an Trichloracetylchlorid beträgt für 100, 500 und 1000 mbar (70 ± 8 %), (71 ± 8 %) bzw. (73 ± 9 %), und damit genauso groß wie bei 295 K.

3.6.2.3 Druckabhängigkeit der Produktausbeute

In Abbildung 3.6-8 ist das Verzweigungsverhältnis der Reaktionsprodukte Trichloracetylchlorid und Phosgen in Abhängigkeit vom Gesamtdruck für 263 K gezeigt. Die Ausbeute an Trichloracetylchlorid beträgt und Phosgen (80 ± 12 %), bzw. (20 ± 3 %).

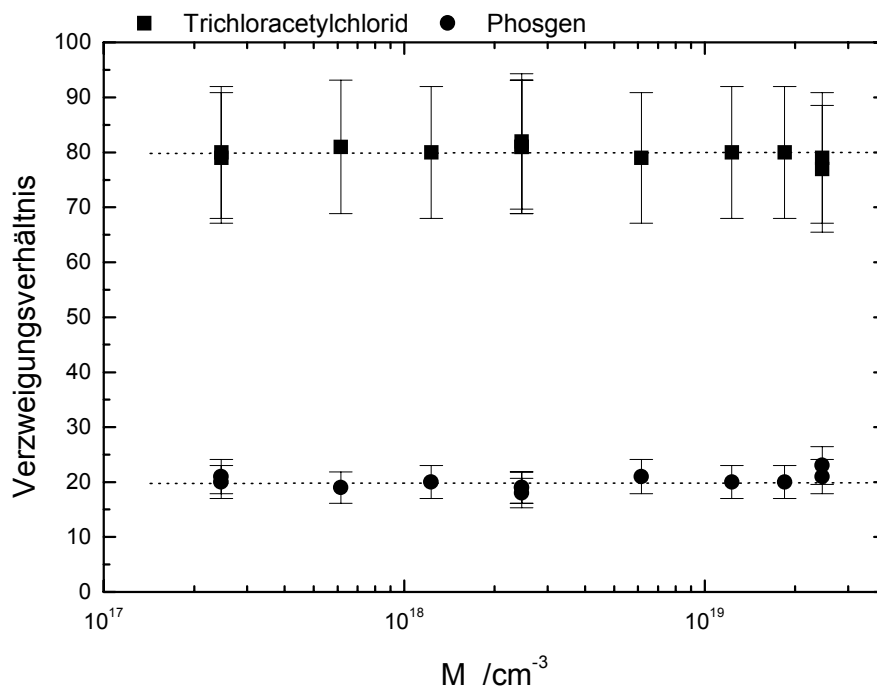


Abb. 3.6-8: Produktverteilung der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen als Funktion des Gesamtdrucks Experimentelle Bedingungen: $T = 263 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 10 - 1000 \text{ mbar}$, $[\text{Tetrachlorethen}] = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\text{Ethan} = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Die Produktverteilung der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen ist im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig vom Gesamtdruck.

Für den Abbauweg von Tetrachlorethen mit Chloratomen wurde aufgrund der identifizierten Produkte Trichloracetylchlorid und Phosgen folgender Reaktionsmechanismus postuliert (siehe Abbildung 3.6-9).

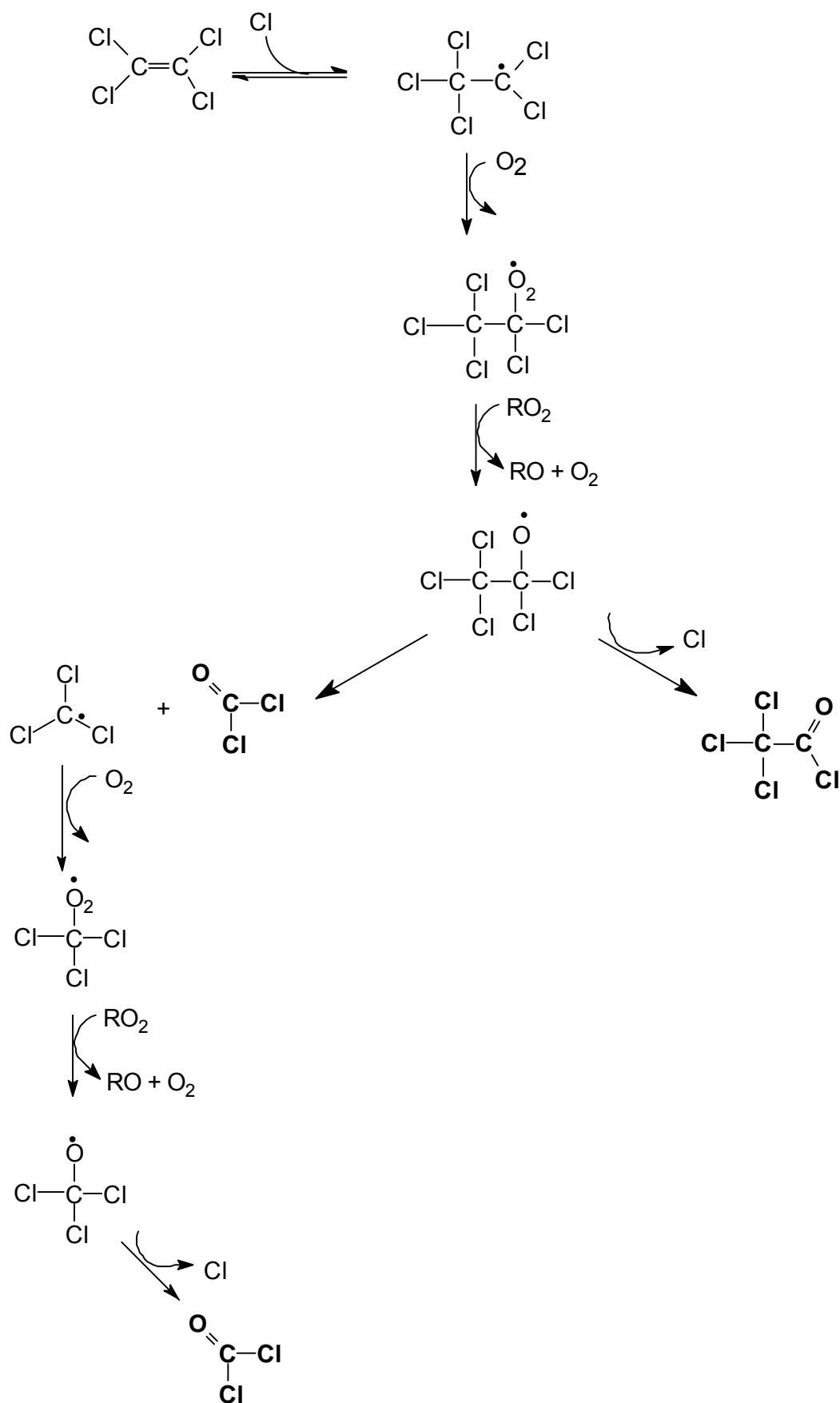


Abb. 3.6-9: Schematische Darstellung des Abbaus von Tetrachlorethen mit Chloratomen.

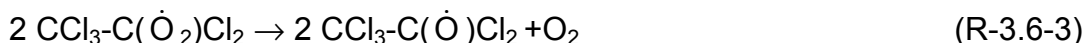
Zunächst erfolgt die Addition des Chloratoms an die symmetrische C=C-Doppelbindung, wobei ein fünffach chloriertes Ethylradikal entsteht.



An dieses Ethylradikal wird unter den gegebenen Versuchsbedingungen Sauerstoff angelagert.



Das entstehende Peroxyradikal reagiert mit einem weiterem Peroxyradikal unter Abspaltung von Sauerstoff zu einem chlorierten Ethoxyradikal.



Das entstandene Ethoxyradikal kann unter Abspaltung eines Chloratoms zu dem Endprodukt Trichloracetylchlorid abreagieren, wobei diese Reaktion mit $\Delta H_R = -55$ kJ/mol [Atkinson *et al.*, 1997] exotherm ist.



Weiterhin entstehen durch den exothermen C-C-Bindungsbruch ($\Delta H_R = -89$ kJ/mol [Atkinson *et al.*, 1997]) ein Molekül Phosgen und ein CCl_3 -Radikal.



Das CCl_3 -Radikal wird in folgender Sequenz zu Phosgen weiterreagieren.



Grundsätzlich entstehen beim Cl-induzierten Abbau von Tetrachlorethen demnach C_1 - als auch C_2 -Produkte (Phosgen und Trichloracetylchlorid). Das chlorierte Ethoxyradikal kann über C-C-Bindungsbruch oder durch Eliminierung eines Chloratoms weiterreagieren, wobei in beiden Fällen das Cl-Atom zurück gewonnen wird, d.h. die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen ist katalytisch.

3.6.2.4 Vergleich mit der Literatur

Hasson und Smith [1999] untersuchten die Cl-induzierte Oxidation von Tetrachlorethen bei Temperaturen von (298, 353 und 393) K, Gesamtdrücken von $p = (38, 105 \text{ und } 920) \text{ mbar}$ und Tetrachlorethenkonzentrationen von $(3 \cdot 10^{13} -$

$4 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-3}$ mittels FTIR-Spektroskopie. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit beobachteten sie, dass die Produktverteilung von der Tetrachlorethenkonzentration abhängt. Die Ergebnisse von *Hasson und Smith* [1999] sind durch die durchgezogene Linie und die mit „x“ gekennzeichneten Symbole in Abbildung 3.6-10 dargestellt. Zur besseren Übersicht sind nur die Fehlerbalken für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bei 100 mbar eingezeichnet.

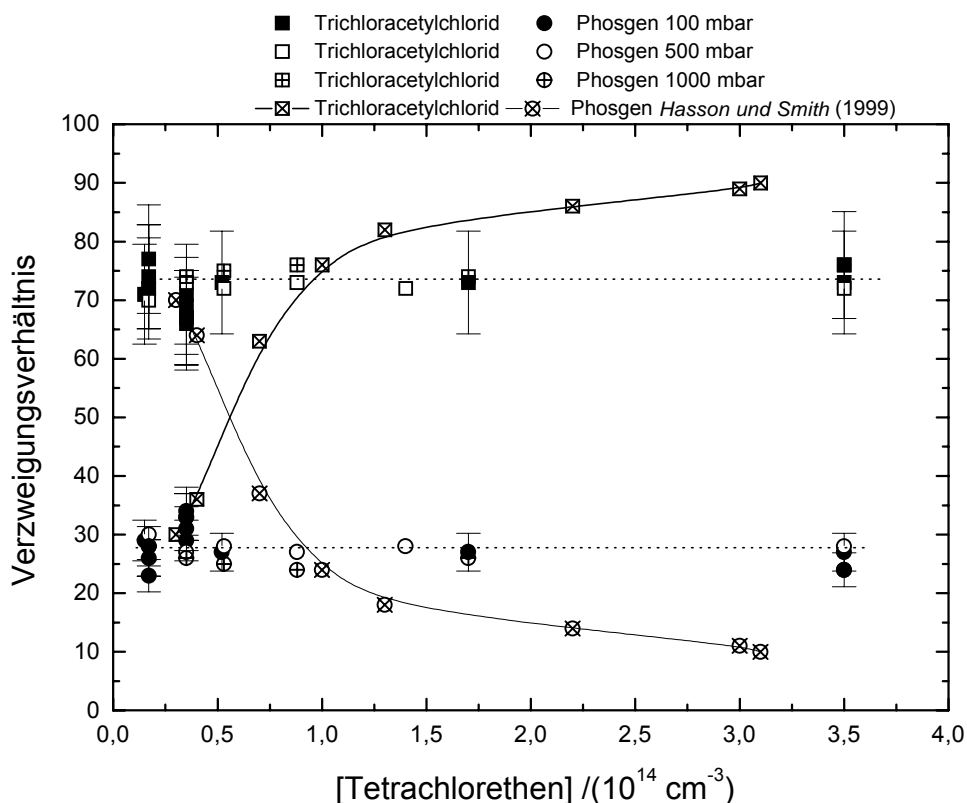


Abb. 3.6-10: Darstellung des Verzweungsverhältnisses für Trichloracetylchlorid und Phosgen der Reaktion von Tetrachlorethen und Chloratomen gegen die Anfangskonzentration von Tetrachlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 100, 500 \text{ und } 1000 \text{ mbar}$, $[\text{Tetrachlorethen}] = 1,5 \cdot 10^{13} - 3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Ergebnisse von *Hasson und Smith* [1999] entnommen aus Abbildung 8a und 10: $T = 298 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 920 \text{ mbar}$.

Während bei höheren Tetrachlorethenkonzentrationen ($> 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in mäßiger Übereinstimmung mit *Hasson und Smith* [1999] sind, stehen bei niedrigen Tetrachlorethenkonzentrationen ($< 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) die Ergebnisse im Widerspruch: *Hasson und Smith* beobachteten, dass mit sinkender Tetrachlorethenkonzentration die Ausbeute von Trichloracetylchlorid von 89 auf 30 % fällt.

3 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3-28 sind die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der Chloratom-induzierten Oxidation von Tetrachlorethen aus der Literatur und der vorliegenden Arbeit zusammengestellt.

Tabelle 3-28: Verzeigungsverhältnisse der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen.

Temperatur /K Druck /mbar	Tetrachlorethen /cm ⁻³	TCAC /Phosgen /%	Literatur
298, 353, 393 35, 105, 920	3,2·10 ¹⁴ 3·10 ¹³	89 / 11 30 / 70	<i>Hasson und Smith</i> , [1999]
230-299 700-760	1,6 · 10 ¹² - 5,6 · 10 ¹⁴	64 / 36 mit NO* ¹ 84 / 16 ohne NO	<i>Thüner et al.</i> , [1999]
296	1 · 10 ¹⁴	87 / 13	<i>Ariya et al.</i> , [1997]
297, 305 1,33 - 701	4,2 · 10 ¹⁴ , 4,6 · 10 ¹⁴	85 / 15	<i>Mathias et al.</i> , [1974]
354, 373	(0,8 - 8) · 10 ¹⁸	85 / 15	<i>Huybrechts et al.</i> , [1967]
246, 295 100, 500, 1000	1,5 · 10 ¹³ - 3,5 · 10 ¹⁴	73 / 27 ohne NO	Diese Arbeit.

*¹ entnommen aus Abbildung 5 a (Wuppertaler Messwerte).

Thüner et al. [1999] untersuchten den Chloratom-induzierten Abbau von Tetrachlorethen bei Drücken von (920 – 1013) mbar und Temperaturen zwischen (230 – 299) K ebenfalls mit FTIR-Spektroskopie. Ihre Resultate sind bei kleinen Tetrachlorethenkonzentrationen (1,5 - 4)·10¹³ cm⁻³ in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Bei den Experimenten mit höheren Tetrachlorethenkonzentrationen (> 2,2·10¹³ cm⁻³) sind die Ausbeute an TCAC etwa (5 – 10) % höher als die der vorliegenden Arbeit. Diese Ergebnisse sind aber im Rahmen der Fehlergrenzen immer noch konsistent miteinander.

Die Ausbeuten an TCAC bei *Huybrechts et al.* [1967], *Mathias et al.* [1974] und *Ariya et al.* [1997] sind (10 – 12) % höher, aber in den Fehlergrenzen immer noch deckungsgleich mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit.

Insgesamt betrachtet kann die vorliegende Arbeit und keine der anderen der hier ebenfalls aufgeführten Untersuchungen die von *Hasson und Smith* [1999] erzielten Ergebnisse bestätigen. Die Produktverteilung der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen ist im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig von der verwendeten Chlor- und Tetrachlorethenkonzentration. Ebenso ist die Produkt-

verteilung dieser Reaktion weder temperatur- noch druckabhängig. Es liegt deshalb nahe zu schliessen, dass *Hasson und Smith* [1999] bei der Auswertung ihrer Messungen einen systematischen Fehler gemacht haben.

3.6.3 Kinetische Untersuchungen

Die Untersuchungen der Kinetik der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen wurde in einem Druckbereich von (5 – 1000) mbar und einem Temperaturbereich von (246 – 295) K durchgeführt. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen erfolgte mittels der Relativmethode mit Ethan als Referenzsubstanz. Als Geschwindigkeitskonstante für die Referenzreaktion wurde $k = 7,7 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-90K/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al., 1997] gewählt. Es wurde Ethan als Referenzsubstanz benutzt, da die IR-Spektren bei Reaktion mit DME wegen überschneidender Absorptionsbanden nicht ausgewertet werden konnten. Im Anhang sind die verwendeten Konzentrationen zusammengefasst, die bei den kinetischen Untersuchungen eingesetzt wurden.

3.6.3.1 Temperaturabhängigkeit

Die Arrheniusdiagramme für die Drücke (10, 100 und 1000) mbar werden in der Abbildung 3.6-11 gezeigt.

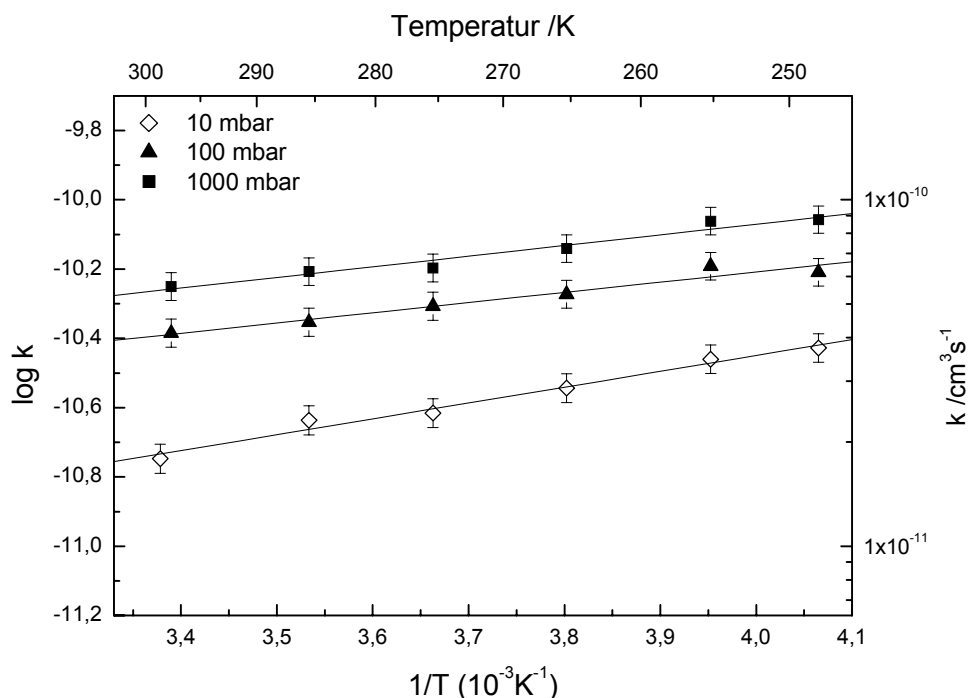


Abb. 3.6-11: Arrheniusdiagramme für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 - 295$ K, $p_{\text{ges.}} = 10, 100, 1000$ mbar.

Die lineare Regression liefert folgende Arrheniusausdrücke für (10, 100 und 1000) mbar:

$$k(T)_{10} = (5,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-12} \exp(1052 \pm 69) \text{ K/T cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.6-1)$$

$$k(T)_{100} = (4,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-12} \exp(678 \pm 77) \text{ K/T cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.6-2)$$

$$k(T)_{1000} = (5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \exp(706 \pm 72) \text{ K/T cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.6-3)$$

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion sind im Anhang zusammengestellt.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, besitzt die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen eine negative Temperaturabhängigkeit, wobei die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Druck ab nimmt.

Die negative Aktivierungsenergie von $E_a = -(5,6 - 8,7)$ kJ/mol kann mit Bildung eines Additionskomplexes erklärt werden, der entweder zu den Reaktanden zurück oder zu den Produkten reagieren kann. Im Niederdruckbereich ist die Aktivierungsenergie also stärker negativ als im Hochdruckbereich.

3.6.3.2 Druckabhängigkeit

In Abbildung 3.6-12 ist die Druckabhängigkeit der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen zwischen (3 und 1000) mbar Gesamtdruck für (246 und 295) K gezeigt. Wie für eine Additionsreaktion zu erwarten, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmenden Druck an. Die eingezeichneten Kurven beschreiben die theoretische Druckabhängigkeit, die über die von Troe [1977] entwickelte Formel für unimolekulare Reaktionen angepasst wurde.

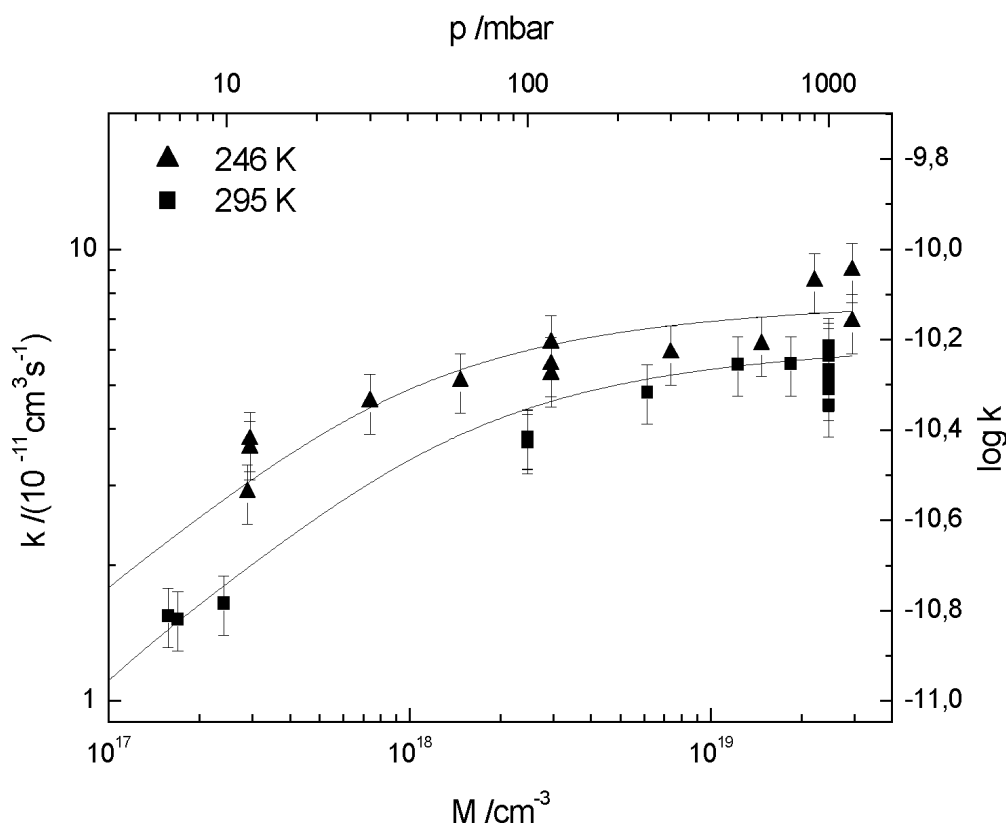


Abb. 3.6-12: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Tetrachlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen $T = 246$ und 295 K, $p_{\text{ges.}} = 3 - 1000$ mbar.

Die Tabelle 3-29 zeigt die Werte für k_0 und k_∞ , die aus der Funktion von Troe [1977] berechnet wurden. Hieraus ist zu entnehmen, dass sowohl k_0 als auch k_∞ mit fallender Temperatur zunehmen.

Hieraus lassen sich folgende Arrheniusausdrücke für k_0 und k_∞ ableiten.

$$k(T)_\infty = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \exp(493 \pm 123) \text{ K/T cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.6-4)$$

$$k(T)_0 = (4,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-30} \exp(1179 \pm 444) \text{ K/T cm}^6 \text{ s}^{-1} \quad (3.6-5)$$

Tabelle 3-29: Geschwindigkeitskonstanten k_0 und k_∞ für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur /K	$k_0 / 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	$k_\infty / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
246	$(5,6 \pm 0,2)$	$(7,8 \pm 0,4)$
253	$(4,1 \pm 0,5)$	$(8,4 \pm 0,2)$
263	$(5,3 \pm 0,2)$	$(6,7 \pm 0,3)$
273	$(4,7 \pm 1,1)$	$(6,4 \pm 0,3)$
283	$(3,6 \pm 0,8)$	$(5,9 \pm 0,3)$
295	$(2,0 \pm 0,4)$	$(6,1 \pm 0,2)$

3.6.3.3 Vergleich mit Literaturdaten

In Tabelle 3-30 sind die kinetischen Daten der vorliegenden Arbeit gemeinsam mit denen der Literatur zusammengefasst.

Goldfinger et al. [1961] bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen bei Temperaturen von (357 – 477) K und bei Drücken von (201 – 417) mbar. In dem von ihnen untersuchten Temperatur- und Druckbereich wurde die Geschwindigkeitskonstante konstant mit dem Wert $4,17 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gefunden. Dies ist nicht im Einklang mit der vorliegenden Arbeit.

Franklin et al. [1969] untersuchten den Cl-induzierten Abbau von Tetrachlorethen in einem Bereich von $T = (310 - 348) \text{ K}$ bei Drücken zwischen (187 – 856) mbar mit Hilfe der Relativmethode, wobei Ethan und $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ als Referenz verwendet wurde. Diese Geschwindigkeitskonstanten stimmen mit den Werten der vorliegenden Arbeit überein.

Die von *Davis et al.* [1970] über Blitzlichtphotolyse bei 298 K in Helium bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind um eine Größenordnung kleiner als, die in dieser Arbeit bestimmten Werte.

Tabelle 3-30: Vergleich der Literaturdaten für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen.

Temperatur Druck	A /(10 ⁻¹¹ cm ³ s ⁻¹)	E _a /kJ/mol	k bei 298 K /(10 ⁻¹¹ cm ³ s ⁻¹)	Literatur
360 – 560 K 107 – 137 mbar		-23,92		Ackermann et al., [1957]
623 – 703 K		-10,81		Goldfinger et al., [1958a],
358 – 563 K 53,3 – 213 mbar	0,0417	-2,09		Goldfinger et al., [1958],
(357 – 477) K (201 – 417) mbar	0,417			Goldfinger et al., [1961]
(310 – 348) K (187 – 856) mbar	5,8 3,6			Franklin et al., [1969]
298 K, 20 mbar und 133 mbar			(0,48 ± 0,05) (0,62 ± 0,05)	Davis et al., [1970]
300 – 305 K 267 mbar	9,78	2,87	3,07	Beadle und Knox, [1974]
305 K 1,33 – 701 mbar	8,1			Mathias et al., [1974]
298 K 0,347			0,033	Breitbarth und Rottmayer, [1986]
298 K 980 mbar			(4,1 ± 0,3) ^{*1} (10,2 ± 0,3) ^{*2}	Atkinson und Aschmann, [1987]
298 K 1013 mbar			5,92	Grosjean und Williams, [1992]
231 - 390 K 4 - 933			3,97	Nicovich et al., [1996]
296 K 933 mbar			3,8	Ariya et al., [1997]
299 K 3 - 933 mbar			(4,0 ± 0,4)	Thüner et al., [1999]
246 – 295 K				Diese Arbeit
10 mbar	(5,3 ± 1,3)	(8,7 ± 0,6)	(5,5 ± 1,0)	
100 mbar	(4,1 ± 1,3)	(5,6 ± 0,6)	(3,8 ± 0,6)	
1000 mbar	(5,5 ± 0,3)	(5,9 ± 0,6)	(1,6 ± 0,2)	
25 mbar			(3,2 ± 0,5)	
750 mbar			(5,6 ± 1,0)	

*¹ k_{Ref.} = 1,04 · 10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹ [Atkinson und Aschmann, 1985].

*² k_{Ref.} = 3,1 · 10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹ [DeMore et al., 1997].

Eine von Mathias et al. [1974] mit Hilfe der IR-Spektroskopie durchgeführte Untersuchung bei T = 305 K und p = (1,33 – 703) mbar lieferte eine Geschwindigkeitskonstante von k_{C₂Cl₄ + Cl}/k_{Ref.} = 6,7. Die Referenzreaktion war Cl + O₃ → ClO + O₂, wobei sich mit k_{Ref.} = 1,21 · 10⁻¹¹ cm³ s⁻¹ [DeMore et al., 1997] eine Geschwindig-

keitskonstante von $k_{\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}} = 8,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ergibt. Diese Geschwindigkeitskonstante ist etwa 25 % größer als die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Konstante bei vergleichbaren Bedingungen.

Die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen wurde auch von *Atkinson und Aschmann* [1987] bei 298 K und 980 mbar mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht. Es ergibt sich ein Wert von $k_{\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}}/k_{\text{Ref.}} = 0,39$. Mit $k_{\text{Ref.}} = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Atkinson und Aschmann, 1985] ergibt sich für $k_{\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}} = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist 30 % kleiner als der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert (295 K, 1000 mbar). Wählt man allerdings für $k_{\text{Ref.}} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al., 1997] ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dieses Ergebnis weicht deutlich von dem der vorliegenden Arbeit ab.

Ariya et al. [1997] bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeit für $p = 933 \text{ mbar}$ und $T = 296 \text{ K}$ mittels FTIR-Spektroskopie. Der erhaltene Wert ist 30 % kleiner als der in dieser Arbeit bestimmte.

Beadle und Knox [1974] untersuchten die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen temperaturabhängig zwischen $T = 300 - 350 \text{ K}$. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit einer Relativmethode ermittelt, wobei Propan als Referenzsubstanz verwendet wurde. Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit ist die Aktivierungsenergie positiv.

Untersuchungen von *Goldfinger et al.* [1958a], *Goldfinger* [1958] und *Ackermann et al.* [1957] erhalten für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen negative Aktivierungsenergien, was mit der vorliegenden Arbeit konsistent ist, Allerdings sind die Geschwindigkeitskonstanten um zwei Größenordnungen kleiner.

Breitbarth und Rottmayer [1986] untersuchten die Oxidation von Tetrachlorethen mit Chloratomen bei $T = 298 \text{ K}$ und $0,3 \text{ mbar}$ Gesamtdruck mit EPR, Emissions- und Massenspektroskopie als Analysetechnik. Sie ermittelten die Geschwindigkeitskonstante aus der zeitlichen Abnahme von $\text{Cl}(^2\text{P}_j)$ und $\text{O}(^3\text{P}_j)$. Der erhaltene Wert ($3,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), ist etwas kleiner als der, den man aus einer Extrapolation der Fall-Off-Kurve dieser Arbeit ermitteln würde.

In Abbildung 3.6-13 wird die Druckabhängigkeit der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen gezeigt, wobei die Ergebnisse der Untersuchungen von *Nicovich et al.* [1996] und *Thüner et al.* [1999] im Vergleich zu der vorliegenden Arbeit dargestellt sind.

Nicovich et al. [1996] haben bei Temperaturen zwischen $T = (231 - 390)$ K und bei Drücken von $(4 - 933)$ mbar die Druckabhängigkeit der Reaktion mittels Laser-Blitzlicht-Photolyse untersucht. *Thüner et al.* [1999] untersuchten die Druckabhängigkeit bei $T = 299$ K und $p = 3 - 933$ mbar. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden über eine Relativmethode ermittelt, wobei verschiedene Referenzsubstanzen verwendet wurden.

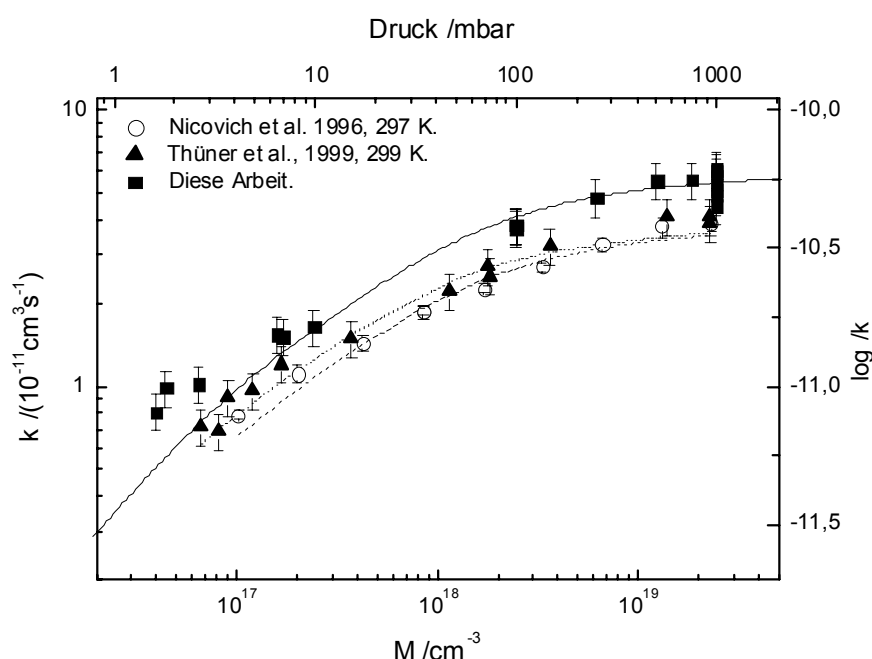


Abb. 3.6-13: Fall-off-Kurven für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen für 295 K für die vorliegende Arbeit (■), *Thüner et al.* [1999] (▲) (entnommen aus Tabelle 1) und *Nicovich et al.* [1996] (○) (entnommen aus Tabelle 1).

Wie aus Abbildung 3.6-13 entnommen werden kann, ist der Verlauf der Fall-off-Kurven für alle drei Untersuchungen gleich. Die Werte für die vorliegende Untersuchung sind 25 - 30 % größer als die von *Thüner et al.* [1999] bzw. *Nicovich et al.* [1996].

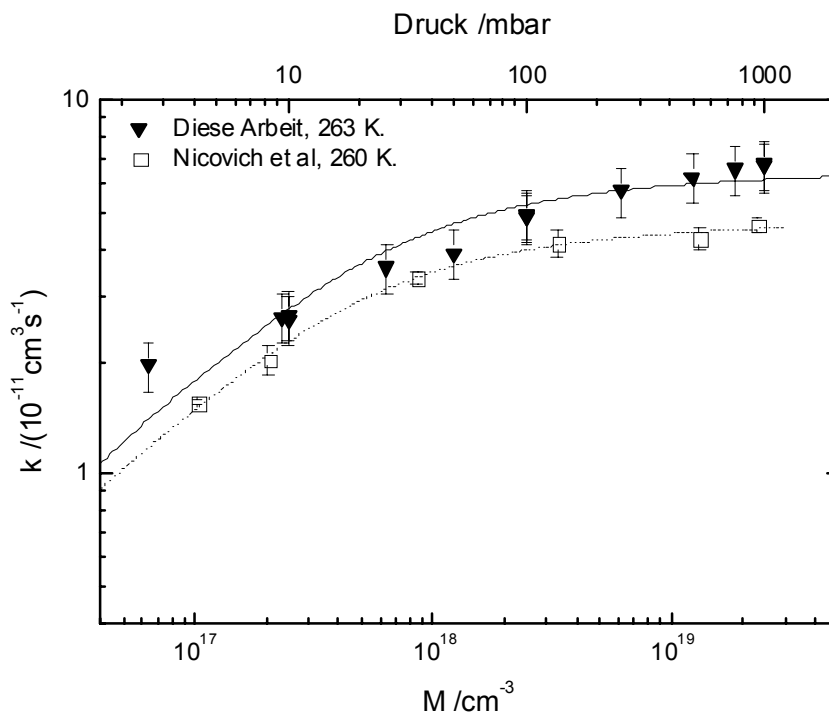
In Tabelle 3-31 sind die Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten für den Nieder- und Hochdruckbereich k_0 bzw. k_∞ zusammengefasst.

Tabelle 3-31: Vergleich der Werte von k_0 bzw. k_∞ für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen.

Temperatur /K	$k_0 / 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	$k_\infty / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Literatur
299	$(1,8 \pm 0,3)$	$(4,0 \pm 0,4)$	Thüner et al., [1999]
297	1,40	3,97	Nicovich et al., [1996]
295	$(2,0 \pm 0,4)$	$(6,1 \pm 0,2)$	Diese Arbeit

Wie daraus zu entnehmen ist, stimmt der Wert k_0 dieser Arbeit unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen sehr gut mit den Werten von Thüner et al. [1999] überein. Die Geschwindigkeitskonstante k_∞ ist 35 % größer als die Ergebnisse von Thüner et al. [1999] und Nicovich et al. [1996].

Die Untersuchung von Nicovich et al. [1996] lieferte auch Fall-off-Kurven für 230 und 260 K. Nicovich et al. beobachteten in Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur steigt.

**Abb. 3.6-14:** Fall-off-Kurven für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen für $T = 263 \text{ K}$ für die vorliegende Arbeit (\blacktriangledown) und Nicovich et al. [1996] für $T = 260 \text{ K}$ (\square)*².

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Druckabhängigkeit widerspruchsfrei zu den Untersuchungen von Nicovich et al. [1996] und Thüner et al. [1999] ist.

3.7 Troposphärische Lebensdauern chlorierter Ethene

Die Lebensdauer τ der chlorierten Ethene kann mit Hilfe der Formel $\tau = 1/([X] \cdot k_x)$ berechnet werden, wobei $[X]$ die durchschnittliche globale Konzentration an OH, bzw. Cl und k_x die Geschwindigkeitskonstante für die betrachtete Reaktion ist. Die durchschnittliche globale Konzentration von OH-Radikalen (Cl-Atomen) beträgt $5 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [Albritton et al., 1999 und Prinn et al., 1995] ($1 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$, [Graedel und Keene, 1995]). Die globale Konzentration ist nur eine Näherung und dient zur Ermittlung der durchschnittlichen Lebensdauer. Die OH-Konzentration variiert beispielsweise mit der geographischen Breite, der Tages- und der Jahreszeit [Wang et al., 1995]. Darüber hinaus existieren Konzentrationsunterschiede zwischen stark belasteten kontinentalen und weniger belasteten maritimen Gebieten. Weitere Reaktionen mit anderen Reaktanden wie O_3 , NO_3 und HO_2 bewirken keinen signifikanten Abbau chlorierter Ethene in der Troposphäre. In der folgenden Tabelle sind die Lebensdauern der chlorierten Ethene aufgeführt, die aus der Reaktion mit Chloratomen und OH-Radikalen berechnet wurden.

Tabelle 3-32: Berechnete Lebensdauer von chlorierten Ethenen in der Troposphäre.

Chloriertes Ethen	τ_{OH}^{*1} /d	τ_{Cl}^{*2} /d	$\tau_{\text{ges.}}^{*3}$ /d
Vinylchlorid	3 - 6	3 - 104	2 - 6
1,1-Dichlorethen	2 - 4	2 - 60	1 - 4
<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	4 - 9	2 - 90	1 - 8
<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	6 - 12	1 - 118	1 - 11
Trichlorethen	6 - 12	4 - 148	2 - 11
Tetrachlorethen	58 - 115	5 - 210	5 - 74

*¹ $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

*² $[\text{Cl}] = 4 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$.

*³ $\tau_{\text{ges.}} = [(1/\tau_{\text{OH}}) + (1/\tau_{\text{Cl}})]^{-1}$.

Die Lebensdauer der chlorierten Ethene beträgt, unter Berücksichtigung verschiedener OH- und Cl-Konzentrationen, 1 bis maximal 74 Tage. Mit Ausnahme von Tetrachlorethen werden diese Lebensdauern im wesentlichen durch die OH-Reaktion bestimmt. Die anthropogenen Emissionen der chlorierten

Ethene werden hauptsächlich in der Nordhemisphäre verursacht [McCulloch *et al.*, 1999, McCulloch und Midgley, 1996]. Bei einer maximalen Lebensdauer für Trichlorethen (Tetrachlorethen) von 115 (210) Tagen kann eine vollständige Durchmischung in der Nordhemisphäre stattfinden, was durch Feldstudien [Koppmann *et al.*, 1993] belegt ist. Die durchschnittliche Hintergrundkonzentration von Trichlorethen, bzw. Tetrachlorethen beträgt in der Nordhemisphäre (3 ± 1) pptv, bzw. (15 ± 4) pptv. Für einen Interhemisphären austausch (sechs Monate) ist die Lebensdauer von Trichlorethen und Tetrachlorethen ebenfalls lang genug, so dass diese Verbindungen auch in der Südhemisphäre nachgewiesen werden. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass Trichlorethen und Tetrachlorethen in die Stratosphäre transportiert und dort photolytisch abgebaut werden. Die Freisetzung von Chloratomen hat Auswirkungen auf den Abbau des stratosphärischen Ozons. Das stratosphärische Chlor-Ladungspotential (CLP) für Trichlorethen und Tetrachlorethen ist somit sehr gering. Modellrechnungen [Solomon *et al.*, 1994] geben das Ozonzerstörungspotential (ODP) von Trichlorethen, bzw. Tetrachlorethen mit $4,9 \cdot 10^{-4}$, bzw. $7,0 \cdot 10^{-3}$ an.

Beim troposphärischen Abbau von Trichlorethen und Tetrachlorethen entstehen Phosgen, Formylchlorid, Dichloracetylchlorid und Trichloracetylchlorid. Wenn diese Abbauprodukte in der Troposphäre stabiler sind als ihre Ausgangsstoffe, könnten diese in die Stratosphäre transportiert und dort photochemisch abgebaut werden. Die Freisetzung eines Chloratoms in diesem Abbauprozess könnte ebenfalls zum Abbau des stratosphärischen Ozons beitragen und dadurch das ODP der Ausgangsstoffe erhöhen.

Die Lebensdauer von Formylchlorid wird durch homogene Gasphasenreaktionen mit OH-Radikalen und Chloratomen begrenzt und beträgt 26 Tage [Libuda *et al.*, 1990]. Unter typischen troposphärischen Bedingungen wird die Lebensdauer von Formylchlorid durch die Reaktion mit Wasserdampf auf < 2 Stunden vermindert [Libuda *et al.*, 1990]. Das im Abbau entstehende Formylchlorid erhöht das CLP nicht.

Phosgen ist beständig gegenüber homogenen Gasphasenreaktionen. Seine Reaktion mit OH-Radikalen ist endotherm und die Absorption im nahen UV und im Sichtbaren sehr gering. [Singh, 1976]. Allerdings ist Phosgen gut wasserlöslich und wird deshalb über heterogene Prozesse aus der Troposphäre entfernt. Durch Ausregnen aus Wolken bzw. durch Aufnahme in Ozeane wird es schließlich aus

der Troposphäre eliminiert. *Debruyn et al.* [1992] ermittelten aus heterogenen Versuchsanordnungen eine Lebensdauer von 20 Tagen, während Modellrechnungen von *Kindler et al.* [1995] eine Lebensdauer von 70 Tagen ergeben. Die Modellrechnungen zeigen, dass Phosgen zu 99,6 % aus der Troposphäre durch nasse Deposition entfernt und nur 0,4 % in die Stratosphäre transportiert wird. Auch in der Stratosphäre wird Phosgen nur sehr langsam abgebaut. Dort gebildetes Phosgen wird in die untere Stratosphäre/obere Stratosphäre zurücktransportiert und gelangt, bevor es photolysiert wird, wieder in die Troposphäre. Das ODP von Phosgen ist insgesamt betrachtet vernachlässigbar gering.

Die Chloressigsäurechloride werden ebenfalls durch nasse Deposition entfernt, woraus eine Lebensdauer von 20 Tagen [*DeBruyn et al.*, 1992] resultiert. Andererseits werden die Chloressigsäurechloride auch photolytisch abgebaut. Bei der Photolyse von TCAC wird Phosgen als Hauptprodukt und CCl_4 als Nebenprodukt (0,3 %) gebildet [*Behnke und Zetzsch*, 1991]. Die Bildung von CCl_4 aus Tetrachlorethen erhöht deshalb nicht das CLP von Tetrachlorethen.

Die kurzlebigeren chlorierten Ethene (Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen, *E*-1,2 und *Z*-1,2-Dichlorethen), deren Emissionen zudem wesentlich geringer sind, werden kurz nach ihrer Entstehung bzw. nach erfolgter Emission abgebaut. Ein Eintrag in die Stratosphäre wird also nicht erfolgen.

Auf Grund ihrer kurzen Lebensdauer in der Troposphäre tragen die chlorierten Ethene und deren Abbauprodukte nur in sehr geringem Maß zur Erhöhung des ODP bei. Die Temperatur- und Druckabhängigkeitsdaten, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, können dazu beitragen, die quantitative Analyse des Verbleibens der chlorierten Ethene in der Troposphäre zu verbessern.

3.7.1 Atmosphärische Bedeutung von Trichloressigsäure

Eine detaillierte Berechnung des Beitrags von Tetrachlorethen zur troposphärischen Bildung von Trichloressigsäure wird im Folgenden gezeigt. Die Ausbeute an TCAC der Reaktion von Cl-Atomen mit Tetrachlorethen ist für die Atmosphärenchemie insofern von Interesse, da TCAC durch nachfolgende Hydrolyse in Wasser und Nebel zur Bildung von Trichloressigsäure führt gemäß $\text{CCl}_3\text{COCl} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CCl}_3\text{COO}^- + 2 \text{H}_3\text{O} + \text{Cl}$.

Eine Studie von *Franklin und Sidebottom* [1999] geht davon aus, dass 13 % des Tetrachlorethens im Mittel in der Troposphäre über die Reaktion mit Chloratomen abgebaut wird. Diese Reaktion führt in zwei Reaktionskanäle: Erstens der C-C-Bindungsbruch (siehe auch Abbildung 3.6.5), der zur dem Reaktionsprodukt Phosgen führt, zweitens die Abspaltung eines Chloratoms, wobei Trichloracetylchlorid gebildet wird. Die Produkte bilden sich in einem Verhältnis von Phosgen/TCAC 27 / 73. Die Studie von *Franklin und Sidebottom* [1999] geht davon aus, dass die Hälfte an Trichloracetylchlorid in der Atmosphäre hydrolysiert wird. Daraus ergibt sich, dass die Trichloressigsäureausbeute aus dem atmosphärischen Abbau von Tetrachlorethen $0,13 \cdot 0,5 \cdot 0,73 = 0,05$ beträgt. Die geschätzte jährliche Emission an Tetrachlorethen betrug 1996 (170 – 305) kt [McCulloch et al., 1999]. Die Produktionsrate an Trichloressigsäure aus Tetrachlorethen beträgt somit (8 – 15) kt / Jahr. Dies ist kein unerheblicher Beitrag zu Trichloressigsäurekonzentrationen, die beispielsweise im Regenwasser gefunden wurden [Reimann et al., 1996 und Frank et al., 1994]. Bei einer globalen Regenmenge von $4,9 \cdot 10^{17}$ l würde sich eine durchschnittliche Menge 15 - 30 ng Trichloressigsäure in jedem Liter Regenwasser befinden. Da Tetrachlorethen aber hauptsächlich in der Nordhemisphäre und dort überwiegend in den USA, in Deutschland und Japan emittiert wird, kann die Trichloressigsäurekonzentration im Regenwasser stark variieren. Die gefundenen Werte von 100 - 300 ng/l an Trichloressigsäure [Müller et al., 1996, Lorbeer et al., 1994 und Reimann et al., 1996] in Europa sind durchaus realistisch. Beispielsweise kann in Gebieten mit geringen Niederschlagsmengen, in die aber große Mengen an Tetrachlorethen transportiert werden, die Trichloressigsäurekonzentration stark anwachsen.

Zu den anthropogenen Quellen werden auch natürliche Quellen von Trichloressigsäure diskutiert. Eisbohrungen in der Antarktis haben gezeigt, dass 200 Jahre alte Eismassen (5 - 40) ng / Liter Trichloressigsäure enthalten [von Sydow et al., 2000]. Andere Untersuchungen gehen davon aus, dass Meeresalgen natürliche Quellen für Trichloressigsäure sind [Abrahamsson et al., 1995 und Singh et al., 1996].

4 Vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse

4.1 Vergleich der Kinetik

Abbildung 4.1 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen von OH-Radikalen mit verschiedenen chloresubstituierten Ethenen, gemeinsam mit den Geschwindigkeitskonstanten für OH + C₂H₄.

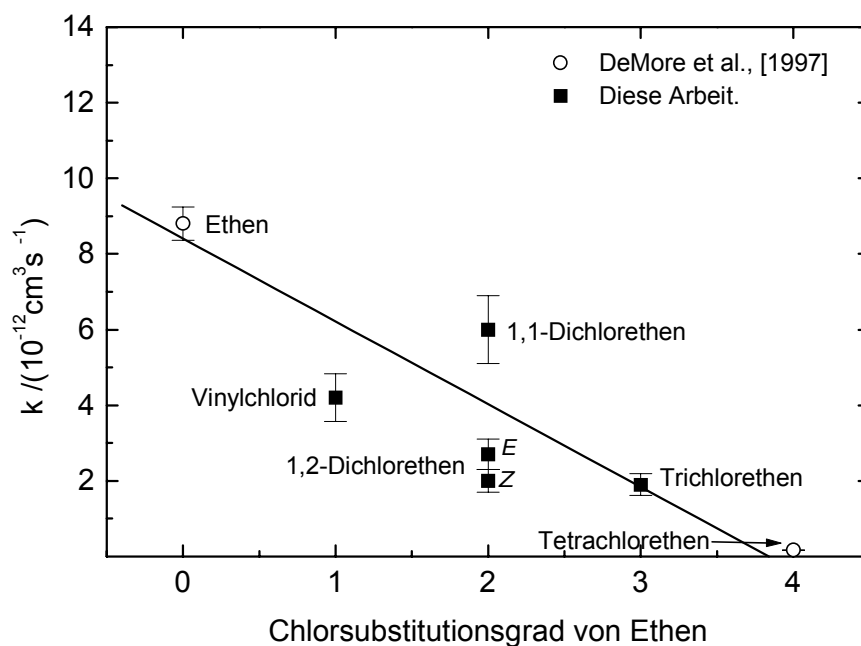


Abb. 4-1: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit OH-Radikalen gegen den Chlorsubstitutionsgrad von Ethen. Experimentelle Bedingungen: T = 295 K, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Wie dieser Abbildung entnommen werden kann, nimmt die Reaktivität der chlorierten Ethene gegenüber OH-Radikalen mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Allerdings ergibt sich keine einfache lineare Korrelation.

Die Reaktion von Vinylchlorid und 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen ist schneller als die Reaktion der übrigen chlorierten Ethene. Der Grund hierfür ist vermutlich das Vorhandensein unsymmetrisch chlorierter C-Atome. Solche Verbindungen werden bevorzugt auf der weniger chlorierten Seite angegriffen, wobei sich die anti-Markovnikov-Produkte, die eine höhere Stabilisierung des sich bildenden Ethylradikals aufweisen, bilden. Diese Stabilisierung kann durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen erklärt werden, die durch Delokalisierung des einsamen Elektrons in die d-Orbitale der Chloratome erzeugt wird.

Auch induktive Effekte können die relativen Elektronendichten in chemischen Bindungen beeinflussen. Da der induktive Effekt des Chloratoms größer ist als der

4 Vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse

des H-Atoms, weist das weniger chlorierte C-Atom eine höhere Reaktivität gegenüber dem angreifenden OH-Radikal auf.

Ein analoges Verhalten wird für die Reaktion von chlorierten Ethenen mit Chloratomen beobachtet. Obwohl das Chloratom eine höhere Reaktivität als das OH-Radikal besitzt, addiert sich das Chloratom mit der gleichen Selektivität an das weniger chlorierte C-Atom. Die Abbildung 4-2 zeigt ebenfalls eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten für die entsprechende Chloratom-induzierte Oxidation.

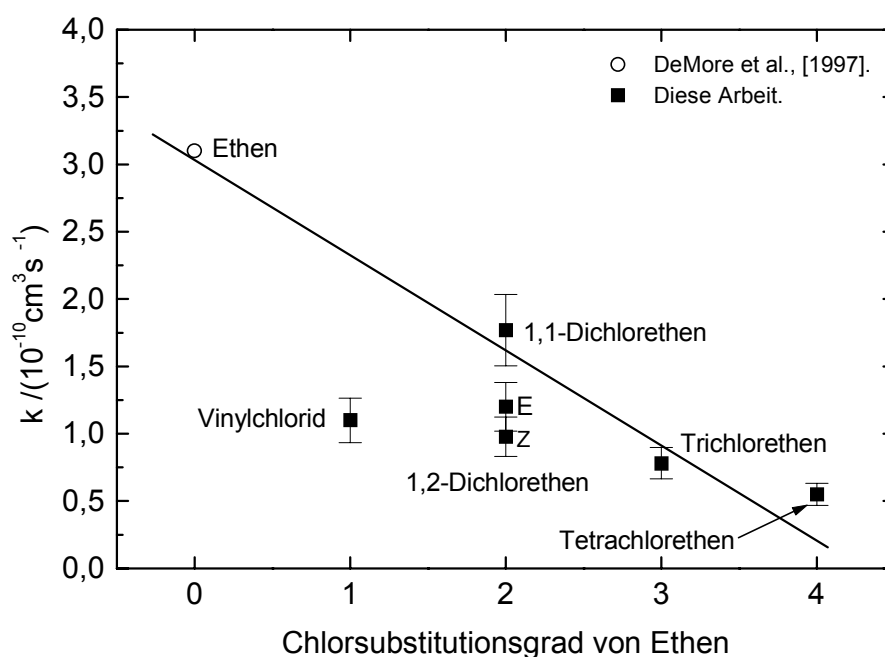


Abb. 4-2: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit Chloratomen gegen den Chlorsubstitutionsgrad von Ethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Bei symmetrisch chlorierten Ethenen (Z-1,2-Dichlorethen und E-1,2-Dichlorethen) ist kein C-Atom mehr bevorzugt, wodurch eine Deaktivierung feststellbar ist. Bei höherem Chlorsubstitutionsgrad tritt die sterische Hinderung, die ebenfalls zu einer Deaktivierung führt, in den Vordergrund,

Tetrachlorethen zeigt im Vergleich zu den anderen chlorierten Ethenen eine ungewöhnlich niedrige Reaktivität gegenüber OH-Radikalen/Chloratomen. Dieses einzigartige Verhalten kann durch sterische Hinderung der Konversion von der trigonalplanaren Geometrie des Ethens in die pyramidale Geometrie des Ethylradikals interpretiert werden. Eine andere Erklärung für die geringere Reaktivität wäre die hohe Symmetrie von Tetrachlorethen, die das π -Elektronensystem festigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von chlorierten Ethen mit Chloratomen nehmen mit steigender Temperatur ab. Dies bedeutet, dass diese Reaktionen eine negative Aktivierungsenergie besitzen. Die Größe der Aktivierungsenergie hängt ebenfalls von der Höhe und der Art des Chlorsubstitutionsgrades ab. Dies ist konsistent mit den oben gemachten Aussagen, dass mit zunehmendem Substitutionsgrad die sterische Hinderung zunimmt und die Reaktionsgeschwindigkeit im gleichen Maße abnimmt.

Tabelle 4-1: Arrheniusparameter für den Chloratom-induzierten Abbau chlorierter Ethene.

Chloriertes Ethen	10 mbar	100 mbar	1000 mbar
	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Vinylchlorid	$-(3,4 \pm 2,2)$ $(1,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-12}$	$-(4,0 \pm 1,3)$ $(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$-(4,3 \pm 2,2)$ $(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-11}$
1,1-Dichlorethen	-	-	_* ¹
<i>E</i> -1,2-Dichlorethen* ²	-	-	$-(1,8 \pm 0,4)$ $(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$
<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	-	-	-
Trichlorethen* ³	-	$-(1,0 \pm 1,0)$ $3,9 \cdot 10^{-11}$	$-(2,9 \pm 1,5)$ $2,2 \cdot 10^{-11}$
Tetrachlorethen	$-(8,7 \pm 0,6)$ $(5,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-11}$	$-(5,6 \pm 0,6)$ $(4,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-11}$	$-(5,9 \pm 0,6)$ $(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$

*¹ Keine Temperaturabhängigkeit beobachtet (Aktivierungsenergie vernachlässigbar)

*² [Breil, 1996].

*³ [Dämmer, 1996].

Die Höhe der Aktivierungsenergie ist im Einklang mit der beobachteten Druckabhängigkeit. Die Druckabhängigkeit ist am stärksten ausgeprägt für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen, für die auch die größte Aktivierungsenergie bestimmt wurde. 1,1-Dichlorethen zeigt im untersuchten Bereich keine Druckabhängigkeit und die Aktivierungsenergie ist vernachlässigbar gering.

4 Vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen weist im untersuchten Druckbereich eine mäßige und die Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen keine Druckabhängigkeit auf. Das Fehlen einer Druckabhängigkeit ist ein Indiz dafür, dass sich die Reaktion nahe dem Hochdruckbereich befindet. Die Druckabhängigkeit der Reaktion von Tetrachlorethen lässt sich dagegen eindeutig durch eine von Troe [1977] entwickelte theoretische Beschreibung für unimolekulare Reaktionen darstellen. In Abbildung 4-3 ist die Druckabhängigkeit der Reaktionen von Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen und Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen sowie die Fall-off-Kurve von Tetrachlorethen dargestellt.

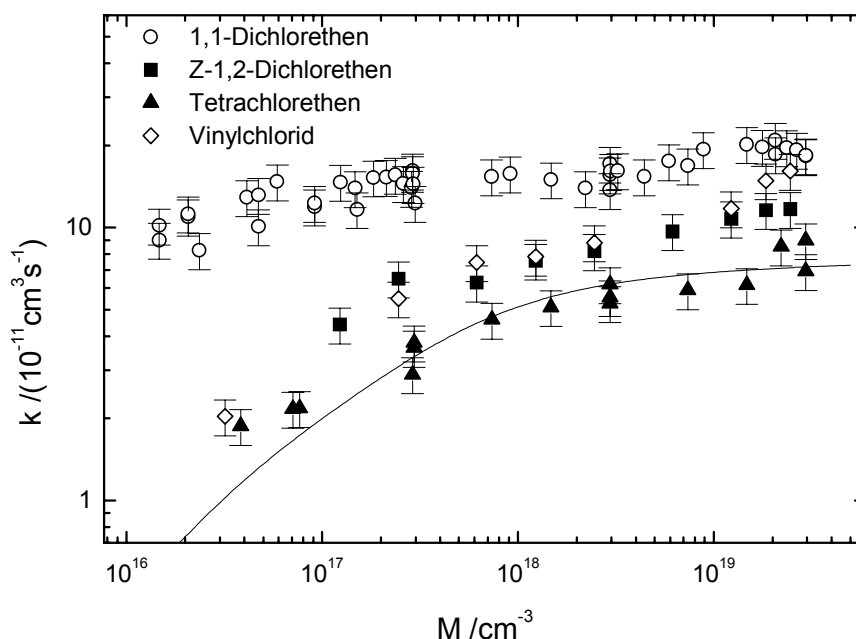


Abb.4-3: Fall-off-Kurve für die Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen und Druckabhängigkeit der Reaktionen von Vinylchlorid, Z-1,2-Dichlorethen und 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1 - 1000 \text{ mbar}$.

Die beobachtete Druckabhängigkeit bedeutet, dass im Hochdruckbereich das Chloratom schneller als im Niederdruckbereich addiert wird. Diese Beobachtung lässt sich mit dem einfachen Lindemann-Hinshelwood Mechanismus deuten, wobei die Addition eines Chloratoms an ein chloriertes Ethen über einen drei Schritte umfassenden Prozess, der im Folgenden für die Reaktion von Tetrachlorethen gezeigt ist.





(R-4-1c)

Unter der Annahme der Quasistationarität für das angeregte Addukt erhält man für den Nieder- und den Hochdruckgrenzwert $k_0 = k_{4-1a} \cdot k_{4-1c} / k_{4-1b}$ und $k_\infty = k_{4-1a}$. Der Hochdruckgrenzwert k_∞ für die Reaktion von Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen und Z-1,2-Dichlorethen liegt höher als der für die Reaktion von Tetrachlorethen. Dies bedeutet, dass das Chloratom effektiver an diese Verbindungen addiert wird, um das angeregte Addukt zu bilden. Wie bereits oben erwähnt wurde, verhindert das „sperrige“ Tetrachlorethen-Molekül mit seinen vier Chloratomen eine schnelle Addition des angreifenden Chloratoms.

Im Gegensatz zu der Cl-Atom-induzierten Reaktion ist die Druckabhängigkeit für die Reaktion der chlorierten Ethene (1,1-Dichlorethen, Z-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid) mit OH-Radikalen im untersuchten Druckbereich nicht stark ausgeprägt. Dieses Verhalten kann nicht mit dem Troe- Formalismus [Troe, 1977] beschrieben werden.

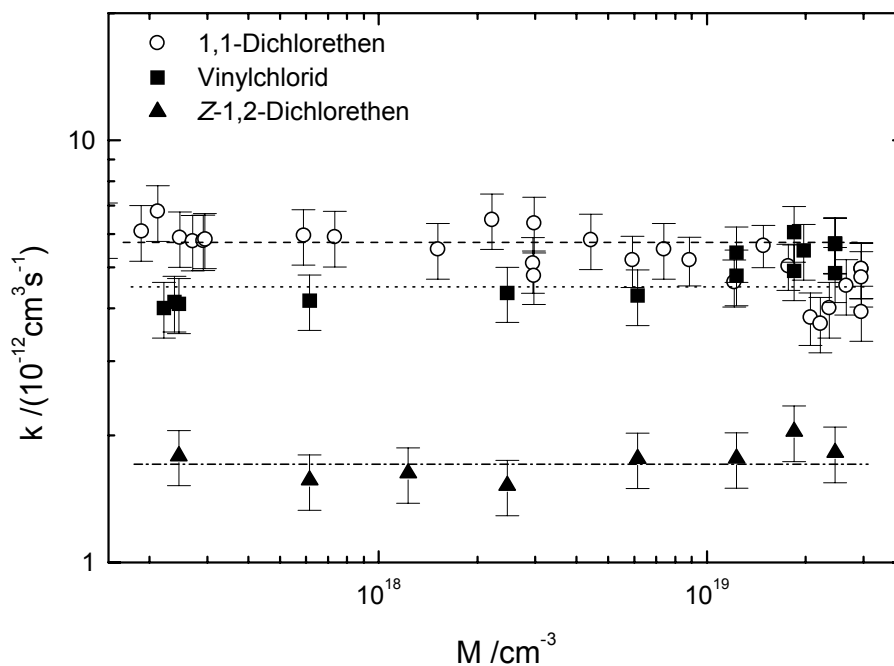


Abb. 4-4: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion 1,1-Dichlorethen, Vinylchlorid und Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: $T = 246 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1 - 1000 \text{ mbar}$.

Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von chlorierten Ethenen mit OH-Radikalen vernachlässigbar.

4.2 Vergleich der Abbaumechanismen und -produkte

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass nur beim oxidativen Abbau von Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen mit Chloratomen C_2 -Produkte gebildet werden.

1,1-Di-, Tri- und Tetrachlorethen verfügen über eine strukturelle Gemeinsamkeit, nämlich mindestens ein zweifach chloriertes C-Atom. Wie aus den jeweiligen Reaktionsmechanismen (Abb. 3.2-7, Abb. 3.5-8, Abb. 3.6-9) entnommen werden kann, bildet sich im Verlauf der Reaktion ein Chlorethoxyradikal, das über C-C-Bindungsbruch oder über die Eliminierung eines α -Chloratoms zu den Endprodukten weiterreagieren kann. Wie in Abbildung 4-5 gezeigt ist, entsteht ein Chlorethoxyradikal: $C(\dot{O})Cl_2-CClX_2$ ($X = H, Cl$), das nach Eliminierung des α -Chloratoms die C_2 -Produkte; Chloracetylchlorid bei 1,1-Dichlorethen, Dichloracetylchlorid bei Trichlorethen und Trichloracetylchlorid bei Tetrachlorethen bildet. Die Abspaltung eines β -Chloratoms wird nicht stattfinden, da hierbei ein Bi-Radikal und nicht ein stabiles Molekül entstehen würde.

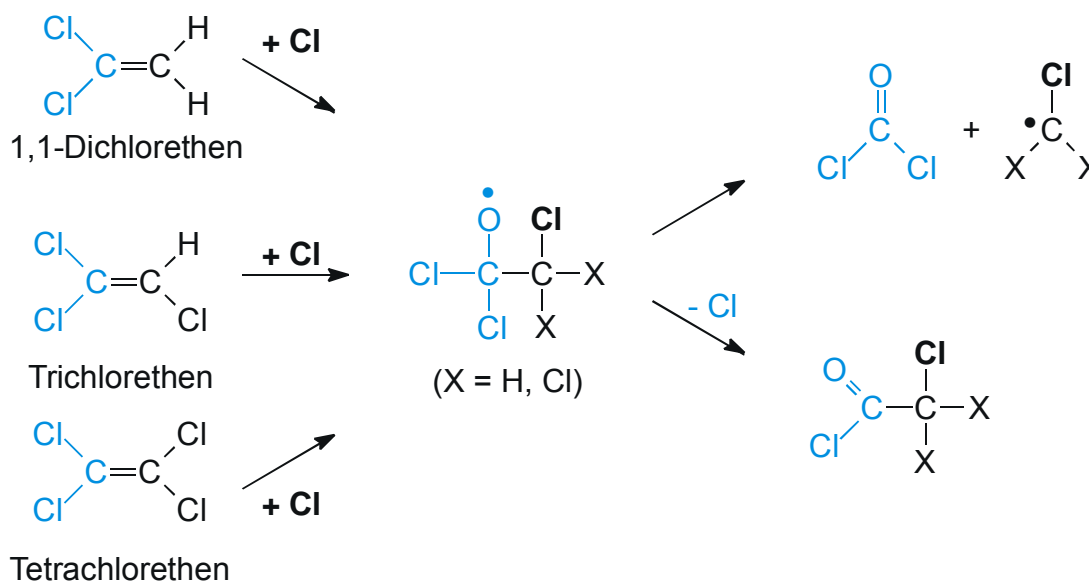


Abb. 4-5: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus der Reaktion von 1,1-Di-, Tri-, Tetrachlorethen mit Chloratomen (strukturelle Gemeinsamkeiten sind heller dargestellt).

Wie aus dem Schema entnommen werden kann, gibt es eine weitere Gemeinsamkeit: beim C-C-Bindungsbruch entsteht ein Molekül Phosgen und entsprechend dem Chlorierungsgrad Formylchlorid oder Phosgen.

Wie in Abbildung 4-6 gezeigt ist, verläuft die Bildung des C_2 -Produkts bei der Cl -induzierten Oxidation von Vinylchlorid über einen anderen Mechanismus. Anstelle

der Abspaltung des α -Chloratoms wird ein α -Wasserstoffatom unter Bildung von HO_2 eliminiert.

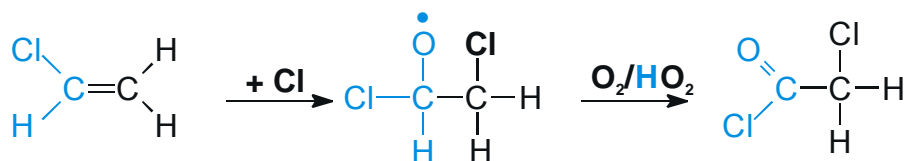


Abb.4-6: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen (strukturelle Gemeinsamkeiten sind heller dargestellt).

Bei der Cl-induzierten Oxidation von *E*- und *Z*-1,2-Dichlorethen entstehen keine C_2 -Produkte, die Eliminierungen eines α -Wasserstoffatom oder eines α -Chloratoms treten nicht auf.

Beim oxidativen Abbau von chlorierten Ethen mit OH-Radikalen werden nur C_1 -Produkte gebildet. In Abbildung 4-7 wird der Unterschied zwischen der OH- und Cl-induzierten Oxidation von 1,1-Dichlorethen gezeigt. Wie bereits in Abbildung 4-5 veranschaulicht, bildet sich bei der Cl-induzierten Oxidation durch Eliminierung eines α -Chloratoms Chloracetylchlorid. Die analoge Reaktion beim OH-induzierten Abbau führt zu einem α -Hydroxy-Acetylchlorid, was aber nicht beobachtet wurde. Das Hydroxy-Ethoxyradikal zerfällt stattdessen über C-C-Bindungsbruch.

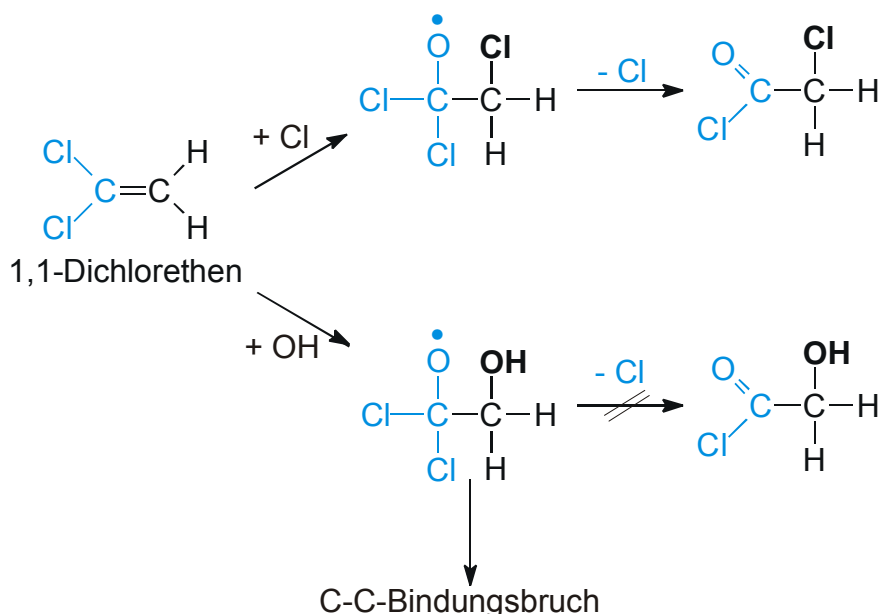


Abb.4-7: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen und mit OH-Radikalen (strukturelle Gemeinsamkeiten sind heller dargestellt).

4 Vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch bei den anderen chlorierten Ethenen in der Reaktion mit OH-Radikalen keine C₂-Produkte nachgewiesen werden. Allerdings treten beim OH-induzierten Abbau von 1,1-Dichlorethen und Trichlorethen Chloratome auf, die in den Reaktionsmechanismus eingreifen und so über sekundäre Reaktionen auch C₂-Produkte gebildet werden können.

4.2.1 Reaktion mit OH-Radikalen

Die Produktausbeuten der Reaktion der chlorierten Ethene mit OH-Radikalen sind in Tabelle 4-3 zusammengestellt. Da die Ausbeuten, bis auf die Isomerisierung von *E*-1,2- und *Z*-1,2-Dichlorethen, keine Temperatur- oder Druckabhängigkeit aufweisen, werden die Ergebnisse für T = 295 K und p_{ges.} = 1000 mbar Gesamtdruck gezeigt.

Tabelle 4-2: Produktausbeuten für die Reaktion von chlorierten Ethenen mit OH-Radikalen. Experimentelle Bedingungen: T = 295 K, p_{ges.} = 1000 mbar. Fett gedruckte Produkte sind das Ergebnis der Sekundärreaktionen mit Cl-Atomen.

Chloriertes Ethen	C ₁ -Produkte	%	C ₂ -Produkte	%
Vinylchlorid	Formaldehyd	34		
	Formylchlorid	37		
	CO	17		
	Ameisensäure	12		
1,1-Dichlorethen	Formaldehyd	24	Chloracetylchlorid	38
	Phosgen	31		
	Ameisensäure	7		
<i>E</i>-1,2-Dichlorethen	Formylchlorid	49	<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	3
	CO	44		
	Ameisensäure	4		
<i>Z</i>-1,2-Dichlorethen	Formylchlorid	34	<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	-
	CO	61		
	Ameisensäure	5		
Trichlorethen	Formylchlorid	4	Dichloracetylchlorid	59
	Phosgen	34		
	Ameisensäure	3		
Tetrachlorethen	--	-	-	-

Die OH-Radikal-induzierte Oxidation der chlorierten Ethene liefert nur C₁-Produkte (Formaldehyd, Formylchlorid, Phosgen, Ameisensäure und CO). Die C₂-Produkte Chloracetylchlorid und Trichloracetylchlorid entstehen aus sekundären Reaktion mit Chloratomen, die im Reaktionsmechanismus gebildet werden. Der große Anteil der sekundären Reaktion mit Chloratomen kann damit erklärt werden, dass

die Reaktion mit OH-Radikalen langsamer ist als die Konkurrenzreaktion mit Chloratomen. Wie aus den Reaktionsmechanismen (Abb. 3.2-7, Abb. 3.5.2) entnommen werden kann, bilden sich die Chloratome im Verlauf der Reaktion wieder zurück, während die OH-Radikale dies nach erfolgter Addition nicht tun, d.h. nur die Reaktion mit Chloratom verläuft katalytisch.

Die Isomerisierung von *E*-1,2-Dichlorethen zu *Z*-1,2-Dichlorethen und die umgekehrte Reaktion stellt keine Produktbildung im eigentlichen Sinn dar.

4.2.2 Reaktion mit Chloratomen

In Tabelle 4-3 sind die Ausbeuten der Cl-induzierten Oxidation der chlorierten Ethene für $T = 295\text{ K}$ und $p = 1000\text{ mbar}$ zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Zusammenstellung der Produktausbeuten (auf 100 % normiert) der Reaktion von chlorierten Ethenen mit Chloratomen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$ und 1000 mbar .

Chloriertes Ethen	C ₁ -Produkte	%	C ₂ -Produkte	%
Vinylchlorid	Formylchlorid	76	Chloracetylchlorid	14
	CO	10		
1,1-Dichlorethen	Phosgen	2	Chloracetylchlorid	98
Z-1,2-Dichlorethen	Formylchlorid	21	<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	-
	CO	67		
	Phosgen	12		
Trichlorethen	Phosgen	12	Dichloracetylchlorid	88
Tetrachlorethen	Phosgen	30	Trichloracetylchlorid	70

Wie daraus entnommen werden kann, entstehen beim Chloratom-induzierten Abbau der chlorierten Ethene sowohl stabile C₁- und als auch C₂-Produkte. Die Verbindungen 1,1-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen weisen als strukturelle Gemeinsamkeit ein zweifach chloriertes C-Atom auf. Dieses Strukturmerkmal ist dafür verantwortlich, dass sich die entsprechenden C₂-Produkte bilden. Die Ausbeute der C₂-Produkte nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad ab. Bei der Reaktion von 1,1-Dichlorethen entstehen 98 % des C₂-Produkts, während es bei Tetrachlorethen nur noch 70 % sind. Ob ein C₂-Produkt oder zwei C₁-Produkte im Verlauf des Reaktionsmechanismus entsteht, hängt vom Verhältnis von C-C-Bindungsbruch zu Cl-Eliminierung ab. Je größer der Chlorsubstitutionsgrad, desto größer der Anteil des C-C-Bindungsbruchs, denn die daraus entstehenden C₁-Produkte werden mit zunehmenden Chlorsubstitutionsgrad ebenfalls stabilisiert.

5 Literaturverzeichnis

- Abbatt, J. P. D. und J. G. Anderson, High-pressure discharge flow kinetics and frontier orbital mechanistic analysis for $\text{OH} + \text{CH}_2\text{CCl}_2$, cis-CHClCHCl, trans-CHClCHCl, CFCICF₂ and CF₂CCl₂ = products, *J. Phys. Chem.*, 95, 2382 - 2390, 1991.
- Abrahamsson, K., A. Ekdahl, J. Collen und M. Pedersen, Marine algae-A source of trichloroethene and perchloroethene, *Limnol. Oceanogr.*, 40, 1321 - 1326, 1995.
- Ackerman, M., G. Chiltz, P. Goldfinger und G. Martens, La specificite des halogenations atomiques. VI. - Reactions de competition, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 66, 325 - 332, 1957.
- Albritton, D. L., P. J., Aucamp, G. Megie und R. T. Watson, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, World Meteorological Organisation Global Ozone Research and Monitoring Project Report No 44, WMO, 1999.
- Ariya, P. A., V. Catoire, R. Sander, H. Niki und G. W. Harris, Trichloroethene and Tetrachloroethene: tropospheric probes for Cl- and Br-atom reactions during the polar sunrise, *Tellus*, 49b, 583 - 591, 1997.
- Atkinson, R. und S. M. Aschmann, Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric pressure, *Int. J. Chem. Kinet.*, 17, 33, 1985.
- Atkinson, R., und S. M. Aschmann, Kinetics of the gas-phase reactions of Cl atoms with chloroethenes at 298 ± 2 K and atmospheric pressure, *Int. J. Chem. Kinet.*, 19, 1097, 1987.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Jr. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521 - 1011, 1997.
- Ayscough, P. B., A. J. Cocker, F. S. Dainton, S. Hirst und M. Weston, Excited chloroethyl radicals $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-x}$, *Proc. Chem. Soc. London.*, 1961.

- Ayscough, P. B., A. J. Cocker, F. S. Dainton und S. Hirst, Photochlorination studies. Part 6. -cis-1,2-dichloroethylene, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 295 - 307, 1962a.
- Ayscough, P. B., A. J. Cocker, F. S. Dainton und S. Hirst, Photochlorination Studies. Part 8.-Competitive photochlorination in mixtures of cis-1,2-dichloroethylene with (a) vinyl chloride and (b) trichloroethylene, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 318, 1962b.
- Ayscough, P. B., F. S. Dainton und B. E. Fleischfresser, Photochlorination Studies, Part 10, Excited Chloroalkyl Radicals in Photochlorination of Chloroethylenes, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1846 - 1858, 1966.
- Beadle, P. C., und J. H. Knox, Activated chloroalkyl radicals in the chlorination of olefins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 72, 1418 - 1425 1974.
- Bednarek, G., A. Argüello und R. Zellner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100, 445, 1996.
- Behnke, W., und C. Zetzsch, The yield of carbon tetrachloride from tropospheric photochemical degradation of perchloroethene, Fraunhofer-Institut für Toxologie und Aerosolforschung, Hannover, 1991.
- Benson, S. W., Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, *John Wiley & Sons*, 1968.
- Bernstein, A. J., und D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, 17, 556, 1949.
- Bertrand, L., L. Exsteen-Meyers, J. A. Franklin, G. Huybrechts und J. Olbregts, Chlorine-Photosensitized Oxidation of Chloroethanes and Chloroethylenes in the Gas Phase, *Int. J. Chem. Kinet.*, 3, 89 - 96, 1971.
- Blau, H. H., und A. H. Nielsen, *J. Mol. Spectr.*, 1, 124, 1957.
- Bodenstein, M., W. Brenschede und H. J. Schumacher, Die photochemische Phosgen Bildung. XI. Berechnung der Konstanten der Teilreaktionen unter Einbeziehung der thermischen Phosgenbildung und -zersetzung, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 40, 121, 1938.
- Bonner V. und R. Hofstadter, *J. Chem. Phys.*, 6, 531, 1938.

- Breil, M., Untersuchung zum Abbau von chlorierten Ethenen unter simulierten atmosphärischen Bedingungen mittels FTIR-Spektroskopie, Diplomarbeit, Universität Essen, 1996.
- Breitbarth, F. W., und S. Rottmayer, Investigation of radical reactions in C_2Cl_4 and C_2Cl_4/O_2 discharges by EPR, mass, and emission spectroscopy, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 6, 381, 1986.
- BUA, Beratungsgremium für umweltrelevante Altstoffe, 1,1-Dichlorethen, BUA-Stoffbericht 33, *VCH-Verlag*, Weinheim, 1988.
- BUA, Beratungsgremium für umweltrelevante Altstoffe, Vinylchlorid, BUA-Stoffbericht 35, *VCH-Verlag*, Weinheim, 1989.
- BUA, Beratungsgremium für umweltrelevante Altstoffe, Trichlorethen, BUA-Stoffbericht 95, *S. Hirzel Verlag*, Stuttgart, 1993.
- BUA, Beratungsgremium für umweltrelevante Altstoffe, OH-Radikale in der Troposphäre, Bericht 100, *S. Hirzel Verlag*, Stuttgart, 1993.
- BUA, Beratungsgremium für umweltrelevante Altstoffe, Tetrachlorethen, BUA-Stoffbericht 139, *S. Hirzel Verlag*, Stuttgart, 1993.
- Catoire, V., P. A. Ariya, H. Niki, und G. W. Harris, FTIR Study of Cl- and Br-Atom Initiated Oxidation of Trichloroethene, *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 695 - 704, 1997.
- Crawford, W., H. Avery und J. W. Linnett, *J. Chem. Phys.*, 6, 682, 1938.
- Cvetanovic, R. J., Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen $O(3P)$ with unsaturated hydrocarbons, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 261, 1987.
- Dämmer, K., Untersuchung des Abbaus von Trichlorethen unter atmosphärischen Bedingungen mittels FTIR-Spektroskopie, Diplomarbeit, Universität Essen, 1996.
- Davis, D. D., W. Braun und A. M. Bass, Reactions of Cl_2 ($P_{3/2}$): Absolute rate constants for reaction with H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CH_2Cl_2 , C_2Cl_5 , and $c-C_6H_{12}$, *Int. J. Chem. Kinet.* 2, 101, 1970.

- DeBruyn, W., S. X. Duan, X. Q. Shi, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser und C. E. Kolb, Tropospheric heterogeneous chemistry of haloacetyl and carbonyl halides, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1939 - 1942, 1992.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, Evaluation number 12, *JPL Publication 97 - 4*, 1997.
- Edney, E.O., T. E. Kleindienst und E. W. Corse, Room temperature rate constants for the reaction of OH with selected chlorinated and oxygenated hydrocarbons, *Int. J. Chem. Kinet.*, 18, 1355 - 1376, 1986.
- Frank, H., H. Scholl, D. Renschen, B. Rether, A. Laouedj und Y. Norokorpi, Haloacetic Acids, Phototoxic Secondary Air Pollutants, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 1, 4 - 14, 1994.
- Franklin, J. A., G. Huybrechts und C. Cillien, Addition of a chlorine atom to tetrachloroethylene, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 65, 2094, 1969.
- Franklin, J., The Atmospheric Degradation and Impact of Perchloroethylene, *Toxic. and Environ Chem.*, 46, 169 - 182, 1994.
- Franklin, J. A., und H. W. Sidebottom, The Formation of Trichloroacetic Acid in the Atmosphere, ARS Meeting, Bayreuth, 1999.
- Garcia, J. P., S. Beyne-Masclet und G. Mouvier, Emissions of volatile organic compounds by coal-fired power stations, *Atmos. Environ., Part A*, 26, 1689 - 1697, 1992.
- Gay, B. W., P. L. Hanst, J. J. Bufalini und R. C. Noonan, Atmospheric Oxidation of Chlorinated Ethylenes, *Environ. Scienc. and Tech.*, 10, 58 - 67, 1976.
- Ghosh, P. N. und Hs. H. Günthard, *Spectrochim. Acta*, 37A, 347 - 363, 1981.
- Gilli, G., E. Scursatone, R. Bono und L. Palin, Use of leaded gasoline and volatile halogenated hydrocarbon emission from automotive exhaust, *Sci. Total Environ.*, 79, 282-286, 1989.
- Goldfinger, P., No. 15. - Les constantes de vitesse elementaires de quelques reactions de chloruration atomiques, *J. Chim. Phys.*, 55, 234 - 245, 1958.

- Goldfinger, P., M. Jeunehomme und G. Martens, Energies and entropies of activation in chlorine atom reactions, *J. Chem. Phys.*, 28, 456, 1958a.
- Goldfinger, P., G. Huybrechts und G. Martens, Elementary rate constants in atomic chlorination reactions. Part 2.-Experiments in competitive systems, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2210, 1961.
- Graedel, T. E., und W. C. Keene, The Tropospheric budget of reactive chlorine, *Global Biogeochem. Cycles*, 9, 47 - 78, 1995.
- Griffiths, P. R., und J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, *John Wiley & Sons*, New York, 1986.
- Günzler, H., und H. M. Heise, IR-Spektroskopie, VCH-Verlag, Weinheim, 3. Auflage, 1996.
- Hasson, A. S., und I. W. M. Smith, Chlorine Atom Initiated Oxidation of Chlorinated Ethenes: Results for 1,1-Dichloroethene, 1,2-Dichloroethene, Trichloroethene and Tetrachloroethene, *J. Phys. Chem. A*, 103, 2031 - 2043, 1999.
- Hewitt, A. D., K. M. Brahan, G. D. Boone und S. A. Hewitt, Kinetics and mechanism of the Cl + CO reaction in air, *Int. J. Chem. Kinet.*, 28, 763 - 771, 1996.
- Hisatsune, I. C., und J. Heicklen, *J. Can. Spectrosc.*, 18, 77, 1973.
- Huybrechts, G., J. Olbregts und K. Thomas, Gas-phase Chlorine-photosensitized Oxidation and Oxygen inhibited Photochlorination of Tetrachloroethylene and Pentachloroethane, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1647 - 1655, 1967.
- Iyer, R. S., und F. S. Rowland, Gas-Phase Reactions of Atomic Chlorine with Vinyl Chloride, *J. Phys. Chem.*, 89, 3730 - 3737, 1985.
- Iyer, R. S., P. J. Rogers und F. S. Rowland, Thermal Rate Constant for Addition of Chlorine Atoms to Ethylene, *J. Phys. Chem.*, 87, 3799 - 3801, 1983.
- Jenkin, M.E., G. D. Hayman, T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. C. Ball, O. J. Nielsen und T. Ellermann, Kinetic and mechanistic study of the self reaction of $\text{CHO}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ radicals at room temperature, *J. Phys. Chem.*, 97, 11712-11720, 1993.
- Joyner, P., und G. Glocker, *J. Chem. Phys.*, 20, 302, 1952.

- Keene, W.C., et al., The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine boundary layer, *Global Biogeochem. Cycles*, 4, 407 - 430, 1990.
- Kerr, J. A., und M. J. Parsonage, Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions. Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds, Butterworths, London, 1972.
- Kindler, T. P., W. L. Chameides, P. H. Wine, D. M. Cunnold, F. N. Alyea und J. Franklin, The fate of atmospheric phosgene and stratospheric chlorine loading of its parent compounds: C_2Cl_4 , C_2Cl_2 , C_2HCl_3 , CH_3CCl_3 and $CHCl_3$, *J. Geophys. Res.*, 100, 1235 - 1251, 1995.
- Kirchner, K., D. Helf, P. Ott und S. Vogt, The reaction of OH radicals with 1,1-di-, tri- and tetrachloroethylene, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 77 - 83, 1990.
- Kleindienst, T. E., P. B. Shepson, C. M. Nero und J. J. Bufalini, The Production of Chlorine Atoms from the Reaction of OH with Chlorinated Hydrocarbons, *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 863 - 884, 1989.
- Knox, J. und K. C. Waugh, Activated chloroalkyl radicals in the chlorination of trichloroethylene and other olefins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 65, 1585, 1969.
- Knox, J. H. und J. Riddick, Activated Chloroethyl Radicals in the Chlorination of 1,2-Dichloroethenes., *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1190 - 1203, 1966.
- Koppmann, R., F. J. Johnen, C. Plass-Dülmer und R. Rudolph, Distribution of Methylchloride, Dichloromethane, Trichloroethene, and Tetrachlorethene Over the North and South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 98, 517 - 520, 1993.
- Krüger, B. C., GuiQin Wang und P. Fabian, *Geophys. Res. Letters.*, 14, 523 - 526, 1987.
- Lee, F. S. C. und F. S. Rowland, Thermal Chlorine-38 Atom Reactions with Ethylene, *J. Phys. Chem.*, 81, 1235 - 1239, 1977.
- Libuda, H. G., F. Zabel, E. H. Fink und K. H. Becker, *J. Phys. Chem.*, 94, 5860, 1990.
- Libuda, H. G., Spektroskopische und kinetische Untersuchungen an halogenierten Carbonylverbindungen von atmosphärischem Interesse, Ph-D-Thesis, Uni-Wuppertal, 1992.

- Lorbeer, G., W. Hartl und R. Kohlert, *Phyton*, 34, 3, 57, 1994.
- Lowry, H., K. Richardson, Mechanismen in der organischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 1980.
- Mann, D. E., J. H. Meal und E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, 24, 1018, 1956.
- Mathias, E., E. Sanhueza, I. C. Hisatsune und J. Heicklen, The chlorine atom sensitised oxidation and the ozonolysis of C_2Cl_4 , *Can. J. Chem.*, 52, 3852, 1974.
- McCulloch, A. und P. M. Midgley, The Production and Global Distribution of Emissions of Trichloroethene, Tetrachloroethene and Dichloromethane over the Period 1988 – 1992, *Atmos. Environ.*, 30 (4), 601 - 608, 1996.
- McCulloch, A., A. Aucott, T. E. Graedel, G. Kleiman, P. M. Midgley und Y.-F. Li, Industrial emissions of trichloroethene, tetrachloroethene, and dichloromethane: Reactive Chlorine Emissions Inventory, *J. Geophys. Res.*, 104, 8417 - 8427, 1999.
- Müller, S. R., H.-R. Zweifel, D. J. Kinnison, J. A. Meier, M. M. Ulrich und R. P. Schwarzenbach., *Environ. Toxic. Chem.* 15, 1470, 1996.
- Nicovich, J. M., S. Wang, M. L. McKee und P. H. Wine, *J. Phys. Chem.*, 100, 680, 1996.
- Nielsen, A. H., T. G. Burke, P. J. H. Woltz, E. A. Jones, *J. Chem. Phys.*, 20, 596, 1952.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage und L. P. Breitenbach, *Chem. Phys. Lett.*, 59, 78 - 79, 1978.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage und L. P. Breitenbach, *J. Phys. Chem.*, 86, 3825, 1982.
- Pearson, C. R., C_1 and C_2 halocarbons, anthropogenic Compounds, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part B, *Springer Verlag*, 1982.
- Perry, R. A., R. Atkinson und J. N. Jr. Pitts, Rate constants for the reaction of OH radicals with $CH_2=CHF$, $CH_2=CHCl$, and $CH_2=CHBr$ over the temperature range 299 - 426 K, *J. Chem. Phys.*, 67, 458, 1977.

- Pilgrim, J. S., A. McIlroy und C. A. Taatjes, Kinetics of Cl atom reactions with methane, ethane, and propane from 292 to 800 K, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1873 - 1880, 1997.
- Pouchert, C. J., Aldrich Library of Infrared Spectra, *Aldrich Chemical Company*, 2, 1975.
- Prinn, R. G., R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Aleyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, D. E. Hartley und P. G. Simmonds, Atmospheric trends and lifetime of CH_3CCl_3 and global OH concentrations, *Science*, 269, 187-192, 1995
- Reimann, S., K. Grob und H. Frank, Chloroacetic Acids in Rainwater, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2340 - 2344, 1996.
- Sanhueza, E. I., und J. Heicklen, Oxidation of Chloroethylene, *J. Phys. Chem*, 79, 677 - 681, 1975a
- Sanhueza, E. I. und J. Heicklen, The Oxidation of cis- und trans- CHClCHCl , *Int. J. Chem. Kinet.*, VII, 589 - 604, 1975b.
- Sanhueza, E., I. C. Hisatsune und J. Heicklen, Oxidation of Haloethylenes, *Chem. Rev.*, 6, 801 - 825, 1976.
- Schneider, M., und J. Wolfrum, Mechanisms of by-product formation in the dehydrochlorination of 1,2-dichloroethane, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 1058, 1986.
- Senkan, S. M., und D. Quam, Correlation of reaction rate coefficients for the abstraction of hydrogen atoms from organic compounds by chlorine radical attack, *J. Phys. Chem.*, 96, 10837 - 10840, 1992.
- Singh, H. B., Phosgene in the ambient air, *Nature*, 264, 428 - 429, 1976.
- Singh, H. B., und J. F. Kasting, Chlorine-hydrocarbon photochemistry in the marine boundary troposphere and the lower stratosphere, *J. Atmos. Chem.*, 7, 261 - 285, 1988.
- Singh, H. B., A. N. Thakur, Y. E. Chen und M. Kanakidou, Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentration in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1529 - 1532, 1996.

- Solomon, S., J. B. Burkholder, A. R. Ravishankara und R. R. Garcia, Ozone depletion and global warming potentials of CF_3I , *J. Geophys. Res.*, 99, 929 - 935, 1994.
- von Sydow, L. M., A. T. Nielsen, A. B. Grimvall und H. B. Borén, Chloro- and Bromoacetates in Natural Archives of Firn from Antarctica, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 239 - 245, 2000.
- Takaeo, H. und C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, 64, 4536, 1976.
- Taylor, P., H., Z. Jiang und B. Dellinger, Laser photolysis/laser-induced fluorescence studies of the reaction of hydroxyl with 1,1,2-trichloroethane over an extended temperature range, *J. Phys. Chem.*, 96, 1293 - 1296, 1992.
- Thüner, L. P., I. Barnes, K. H. Becker, T. J. Wallington, L. K. Christensen, J.J. Orlando und B. Ramacher, Atmospheric Chemistry of Tetrachloroethene: Products of Chlorine Atom Initiated Oxidation, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 8657 - 8663, 1999.
- Troe, J., Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. I. Solution of the master equation, *J. Chem. Phys.*, 66, 4745 - 4775, 1977.
- Tuazon, E. C., R. Atkinson, S. M. Aschmann, M. A. Goodman und A. M. Winer, Atmospheric Reactions of Chloroethenes with OH Radical, *J. Chem. Kinet.*, 20, 241 - 265, 1988.
- Tully, F. P. und A. T. Droege, Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with dimethyl ether and diethyl ether, *Int. J. Chem. Kinet.*, 19, 251, 1987.
- Wallington, T. J., M. Bilde, T. E. Mogelberg, J. Sehested und O. J. Nielsen, Atmospheric chemistry of 1,2-dichloroethane: UV spectra of CH_2ClCHCl and $\text{CH}_2\text{ClCHClO}_2$ radicals, kinetics of the reactions of CH_2ClCHCl radicals with O_2 and $\text{CH}_2\text{ClCHClO}_2$ radicals with NO and NO_2 , and fate of the alkoxy radical $\text{CH}_2\text{ClCHClO}$, *J. Phys. Chem.*, 100, 5751 - 5760, 1996.
- Wang, C. J.-L., D. R. Blake und F. S. Rowland, Seasonal variations in the atmospheric distribution of a reactive compound, tetrachloroethene ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$), *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1097 - 1100, 1995.
- Wiedmann, T. O., B. Günther, T. J. Class und K. Ballschmitter, Global Distribution of Tetrachloroethene in the Troposphere: Measurements and Modelling, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2321 - 2329, 1994.

- Zetzsch, C., und W. Behnke, Heterogeneous sources of atomic Cl in the troposphere, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 488 – 493, 1992.
- Zhang, J., S. Hatakeyama und H. Akimoto, Rate constants of the reaction of ozone with trans-1,2-dichloroethene and vinyl chloride in air, *Int. J. Chem. Kinet.*, 15, 655, 1983.
- Zhang, Z., R. Liu, R. E. Huie und M. J. Kurylo, A gas-phase reactivity study of OH radicals with 1,1-dichloroethene and cis- and trans-1,2-dichloroethene over the temperature range 240-400 K, *J. Phys. Chem.*, 95, 194, 1991.

6 Anhang

6.1 Geschwindigkeitskonstanten

Tabelle 6-1: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen.

Gesamtdruck /mbar	1000	750	500
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	5,4	5,5	5,1
253	3,9	3,7	4,0
263	3,2	3,3	3,7
283	3,4	3,8	3,8
295	3,7	3,7	4,0
Gesamtdruck /mbar	250	100	50
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	4,3	4,4	
253	3,9	4,1	4,2
263	4,1	4,3	4,5
283	3,8	4,5	5,0
295	4,3	4,7	4,6
Gesamtdruck /mbar	25	10	5
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	4,2	4,1	3,0
253	4,3	4,0	3,4
263	4,2	4,0	3,7
283	4,4	3,9	3,5
295	4,5	4,2	3,6

Tabelle 6-2: Konzentrationen, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration / cm^{-3}
Methylnitrit	$1,0 \cdot 10^{15}$
Vinylchlorid	$1,1 \cdot 10^{15}$
Synthetische Luft	$2,5 \cdot 10^{16} - 2,5 \cdot 10^{19}$

Tabelle 6- 3: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen.

Gesamtdruck /mbar	1000	750	500
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	16,1	14,8	11,7
253	12,2	14,9	8,2
263	9,9	11,2	8,9
273	10,1	10,2	8,3
283	9,5	9,4	8,8
295	11,1	9,1	9,2
Gesamtdruck /mbar	250	100	50
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246		8,8	7,8
253	8,7	7,4	5,9
263	8,1	8,5	7,2
273	7,7	7,2	7,6
283	6,2	7,0	5,8
295	8,9	5,7	5,2
Gesamtdruck /mbar	25	10	1
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	7,5	5,5	2,0
253	7,0	6,6	2,0
263	5,8	6,4	4,9
273	6,8	5,9	3,7
283	7,7	5,8	5,5
295	4,7	3,9	1,9

Tabelle 6-4: Konzentrationen, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration / cm^{-3}
Cl_2	$1,0 \cdot 10^{15}$
Vinylchlorid	$1,1 \cdot 10^{15}$
Synthetische Luft	$2,5 \cdot 10^{16} - 2,5 \cdot 10^{19}$

Tabelle 6-5: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Gesamtdruck /mbar	1000	750	500
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	4,6	3,7	5,6
253	4,5	4,3	4,5
263	5,2	5,0	5,7
273	5,5	5,6	6,7
283	5,5	5,5	5,7
295	6,0	5,4	6,6

Gesamtdruck /mbar	250	100	50
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	5,5	5,4	5,5
253	5,1	5,7	6,2
263	5,8	6,1	6,6
273	6,0	6,2	6,1
283	6,5	6,5	6,8
295	6,5	6,4	6,6

Gesamtdruck /mbar	25	10	5
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	5,9	5,8	5,5
253	6,1	6,2	6,1
263	6,8	6,,3	6,0
273	7,0	6,6	6,3
283	6,7	6,8	6,2
295	6,5	6,5	6,4

Tabelle 6-6: Konzentrationen, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration / cm^{-3}
Methylnitrit	$1,0 \cdot 10^{15}$
1,1-Dichlorethen	$1,1 \cdot 10^{15}$
Synthetische Luft	$2,5 \cdot 10^{16} - 2,5 \cdot 10^{19}$

Tabelle 6-7: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen.

Gesamtdruck /mbar	1000	750	500
Temperatur /K	k /(10 ⁻¹⁰ cm ³ s ⁻¹)		
246	1,8	2,0	2,0
253	1,8	1,7	1,6
263	1,9	1,9	1,9
273	1,9	1,7	1,6
283	1,9	-	1,6
295	1,9	1,9	1,7

Gesamtdruck /mbar	250	100	50
Temperatur /K	k /(10 ⁻¹⁰ cm ³ s ⁻¹)		
246	1,7	1,6	1,5
253	1,5	1,4	1,5
263	1,6	1,5	1,1
273	1,5	1,4	1,5
283	1,6	1,4	1,4
295	1,6	1,5	1,4

Gesamtdruck /mbar	25	10	5
Temperatur /K	k /(10 ⁻¹⁰ cm ³ s ⁻¹)		
246	1,5	1,4	1,5
253	1,4	1,3	0,9
263	1,2	1,3	1,1
273	1,3	1,3	1,2
283	1,4	1,3	1,0
295	1,4	1,4	1,1

Tabelle 6-8: Konzentrationen, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration /cm ⁻³
Cl ₂	1,0 · 10 ¹⁵
1,1-Dichlorethen	1,1 · 10 ¹⁵
Synthetische Luft	2,5 · 10 ¹⁶ – 2,5 · 10 ¹⁹

Tabelle 6-9: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Gesamtdruck /mbar	1000	750	500
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	1,9	2,0	1,8
253	-	1,6	1,6
263	1,7	-	1,6
273	2,2	1,9	1,7
283	1,9	2,0	1,8
295	2,0	2,0	1,9

Gesamtdruck /mbar	250	100	50
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	1,8	1,5	1,6
253	1,5	1,3	1,2
263	1,5	1,3	1,2
273	1,7	1,6	1,4
283	1,8	1,6	1,5
295	1,7	1,6	1,5

Gesamtdruck /mbar	25	10	5
Temperatur /K	$k / (10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	1,6	1,8	
253	1,1	0,9	
263	1,1	1,2	
273	1,4	1,2	
283	1,4	1,3	
295	1,4	1,3	

Tabelle 6-10: Konzentrationen, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration / cm^{-3}
Methylnitrit	$1,0 \cdot 10^{15}$
Z-1,2-Dichlorethen	$1,0 \cdot 10^{15}$
Synthetische Luft	$2,5 \cdot 10^{16} - 2,5 \cdot 10^{19}$

Tabelle 6-11: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen.

Gesamtdruck /mbar	1000	750	500
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$		
246	11,6	11,5	10,7
263	11,3	11,8	11,5
273	11,5	11,8	10,2
283	11,6	11,3	10,8
295	10,9	11,0	10,8
Gesamtdruck /mbar	250	100	50
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$		
246	9,7	8,2	7,6
263	1,0	8,1	7,4
273	8,9	7,4	6,7
283	9,6	8,6	7,8
295	8,9	7,9	7,2
Gesamtdruck /mbar	25	10	5
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$		
246	6,3	6,5	4,4
263	6,1	6,3	4,8
273	8,2	7,4	-
283	7,0	6,4	6,7
295	6,9	7,0	6,2

Tabelle 6-12: Konzentrationen, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration / cm^{-3}
Cl_2	$2 \cdot 10^{14}$
Z-1,2-Dichlorethen	$1,0 \cdot 10^{15}$
Synthetische Luft	$2,5 \cdot 10^{16} - 2,5 \cdot 10^{19}$

Tabelle 6-13: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen.

Gesamtdruck /mbar	1000	750	500
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	7,9	8,5	6,2
253	8,1	7,7	7,3
263	6,7	6,5	6,2
273	6,0	6,1	5,7
283	5,9	5,8	5,2
295	5,5	5,6	5,5

Gesamtdruck /mbar	250	100	50
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	5,9	5,6	5,1
253	7,0	5,9	4,9
263	5,7	4,9	3,9
273	5,4	4,5	3,7
283	4,9	4,1	3,4
295	4,8	3,8	-

Gesamtdruck /mbar	25	10	3
Temperatur /K	$k / (10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$		
246	4,6	3,4	2,2
253	-	3,2	2,0
263	3,6	2,6	2,0
273	-	2,2	1,5
283	-	2,1	1,3
295	3,2	1,6	1,0

Tabelle 6-14: Konzentrationen, die bei den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Tetrachlorethen mit Chloratomen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration / cm^{-3}
Cl_2	$1,8 \cdot 10^{14}$
Ethan	$3 \cdot 10^{14}$
Tetrachlorethen	$1,8 \cdot 10^{14}$
Synthetische Luft	$7,5 \cdot 10^{16} - 2,5 \cdot 10^{19}$

6.2 IR-Absorptionsspektren

6.2.1 IR-Absorptionsspektrum von Vinylchlorid

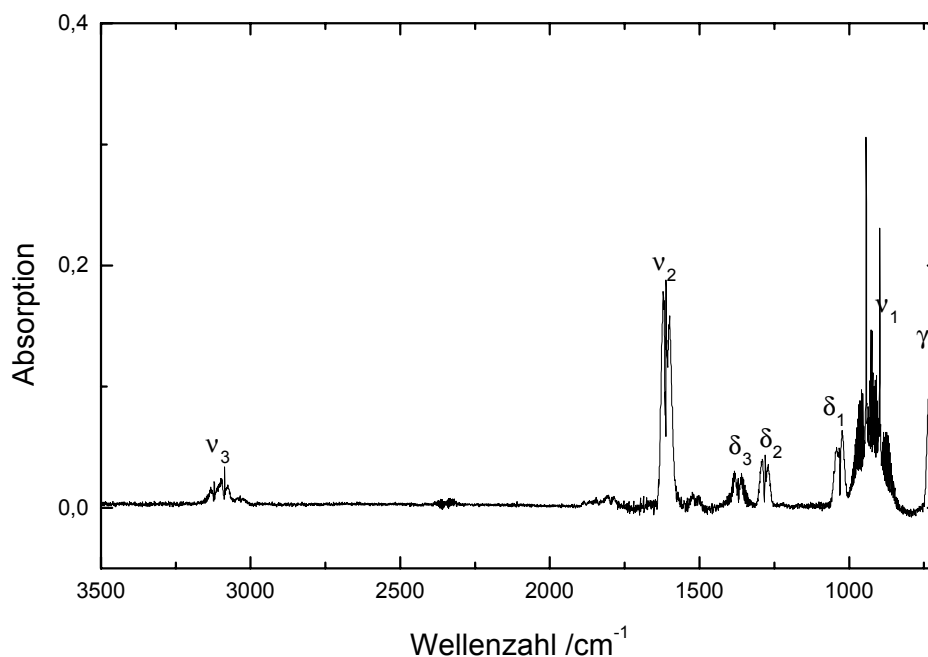


Abb. 6-1: IR-Absorptionsspektrum von Vinylchlorid. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Die Schwingungen können mit dem von *Pouchert* [1975] gemessenen Spektrum von Vinylchlorid wie folgt zugeordnet werden.

Tabelle 6-15: Zuordnung der Schwingungen von Vinylchlorid.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
γ_1	730	C-Cl def.
ν_1	891	C-Cl str.
δ_1	1014	C-CH def.
δ_2	1274	C-CH def.
δ_3	1368	C-CH def.
ν_2	1603	C-C str.
ν_3	3095	C-H str.

6.2.2 IR-Absorptionsspektrum von 1,1-Dichlorethen

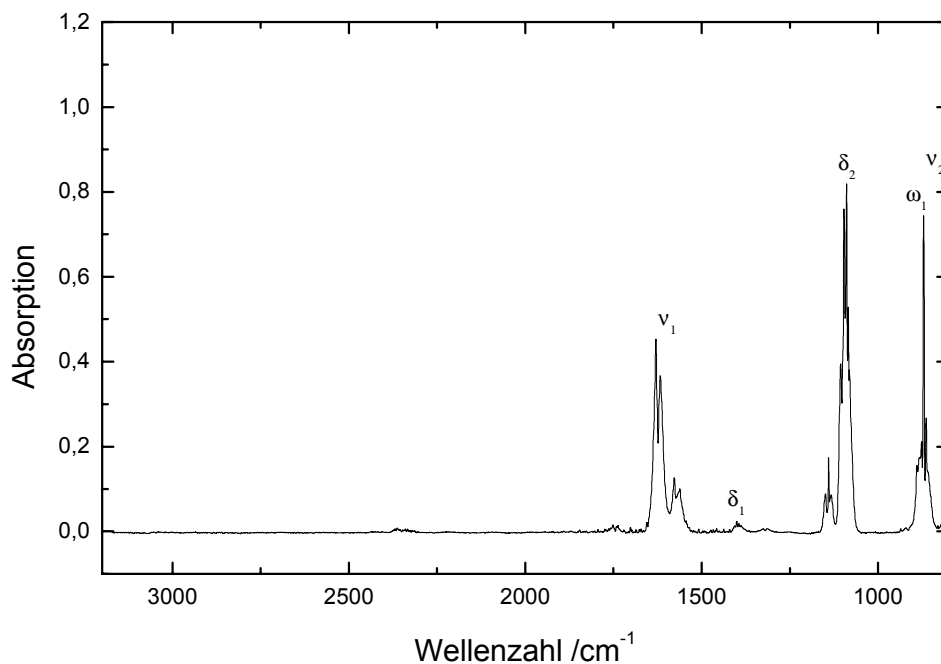


Abb. 6-2: IR-Absorptionsspektrum von 1,1-Dichlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Die Zuordnung der einzelnen Schwingungen erfolgte in Einklang mit dem von *Bernstein und Ramsay* [1949] gemessenen Spektrum.

Tabelle 6-16: Zuordnung der Schwingungen von 1,1-Dichlorethen.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
ν_1	1616	C-C str.
δ_1	1391	CCH ₂ def.
δ_2	1088	C-CH ₂ def.
ω_1	874	wagg.
ν_2	788	C-Cl ₂ asym.

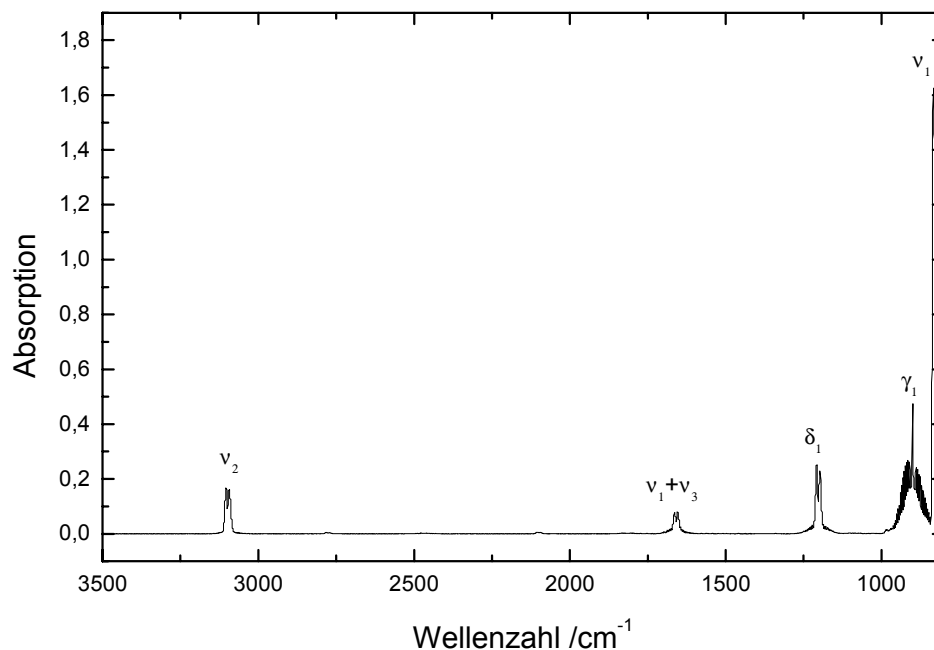
6.2.3 IR-Absorptionsspektrum von *E*-1,2-Dichlorethen

Abb. 6-3: IR-Absorptionsspektrum von *E*-1,2-Dichlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Die Schwingungen können in Übereinstimmung mit von *Bernstein und Ramsay* [1949] gemessenen Spektrum von *E*-1,2-Dichlorethen wie folgt zugeordnet werden.

Tabelle 6-17: Zuordnung der Schwingungen von *E*-1,2-Dichlorethen.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
ν_1	828	C-Cl str.
γ_1	898	CCH def.
δ_1	1202	C-CH def.
$\nu_1 + \nu_3$	1656	C-C str.
ν_2	3095	C-H str.

6.2.4 IR-Absorptionsspektrum von Z-1,2-Dichlorethen

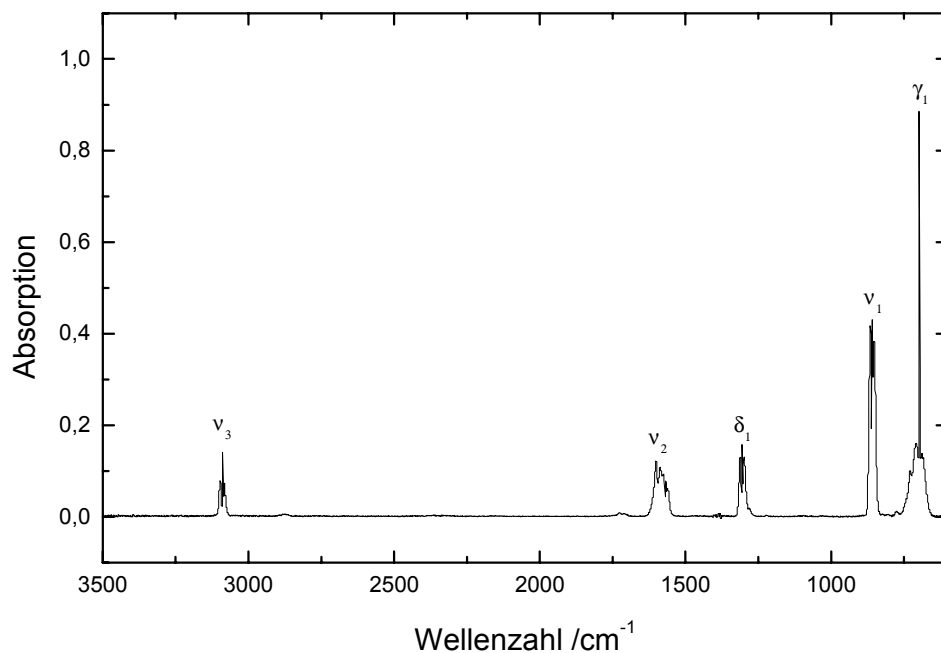


Abb. 6-4: IR-Absorptionsspektrum von Z-1,2-Dichlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Die Zuordnung der Schwingungen ist konsistent mit dem Spektrum von *Joyner und Glockner* [1952].

Tabelle 6-18: Zuordnung der Schwingungen von Z-1,2-Dichlorethen.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
γ_1	695	C-Cl def.
ν_1	858	C-Cl str.
δ_1	1304	C-CH def.
ν_2	1585	C-C str.
ν_3	3095	C-H str.

6.2.5 IR-Absorptionsspektrum von Trichlorethen

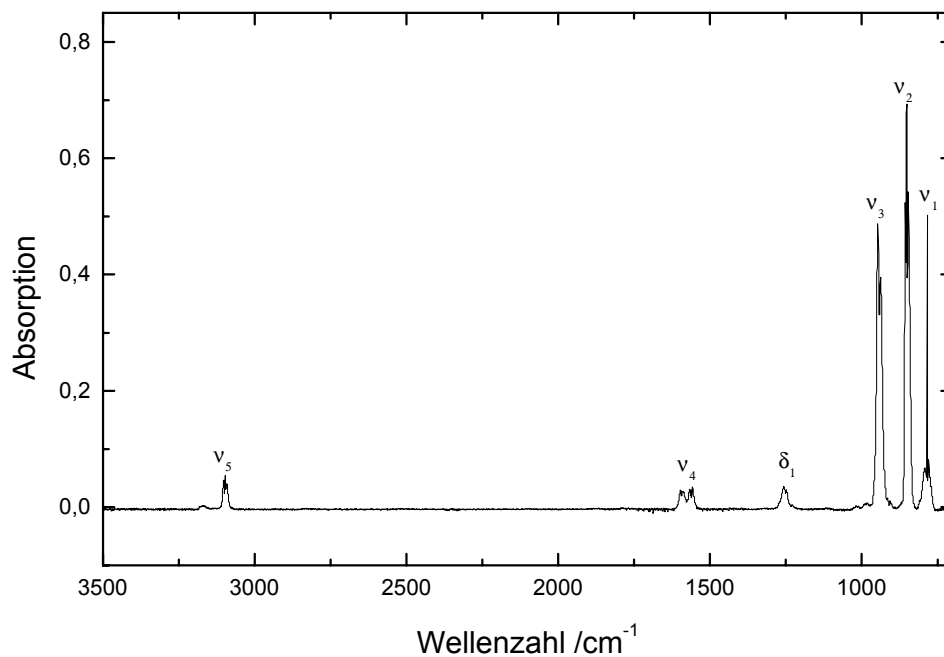


Abb. 6-5: IR-Absorptionsspektrum von Trichlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Das gemessene Spektrum stimmt gut mit der Literatur [Pouchert, 1975] überein. Eine Zuordnung der Schwingung ist in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

Tabelle 6-19: Zuordnung der Schwingungen von Trichlorethen.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
ν_1	740	C-Cl asym.
ν_2	848	C-Cl sym.
ν_3	956	CC-H sym.
δ_1	1249	CCH def.
ν_4	1570	C-C str.
ν_5	3095	C-H str.

6.2.6 IR-Absorptionsspektrum von Tetrachlorethen

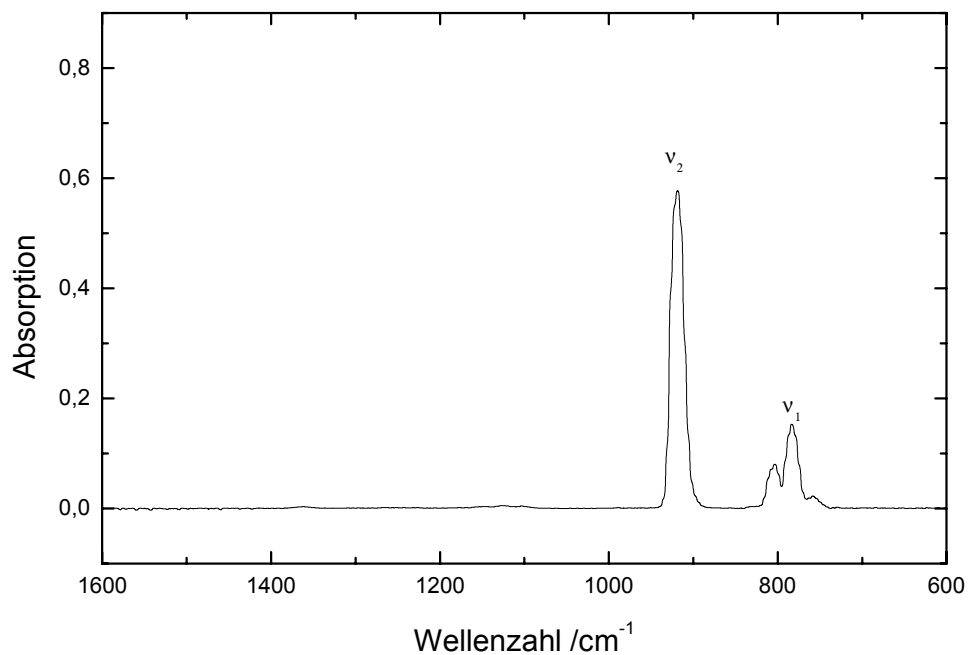


Abb. 6-6: IR-Absorptionsspektrum von Tetrachlorethen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Die Schwingungszuordnung kann in Einklang mit dem von *Mann et al.* [1956] gemessenen Spektrum erfolgen.

Tabelle 6-20: Zuordnung der Schwingungen von Tetrachlorethen.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
ν_1	780	C-Cl sym.
ν_2	918	C-Cl asym.

6.2.7 IR-Absorptionsspektrum von Formaldehyd

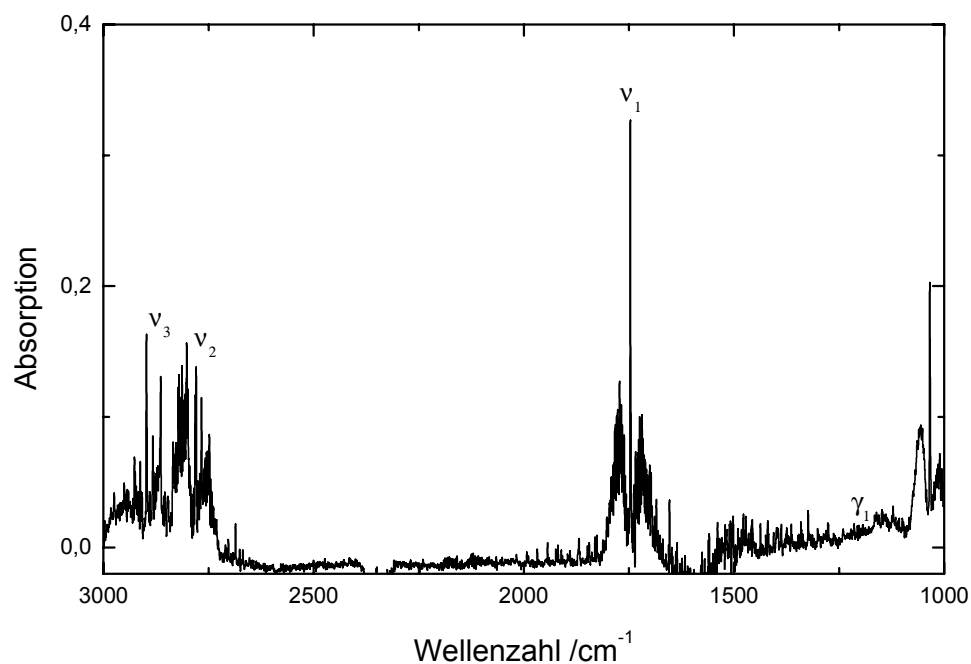


Abb. 6-7: IR-Absorptionsspektrum von Formaldehyd. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Das Spektrum stimmt gut überein mit dem Spektrum von *Blau und Nielsen* [1957] und die Schwingungen können somit entsprechend zugeordnet werden.

Tabelle 6-21: Zuordnung der Schwingungen von Formaldehyd.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
γ_1	1167	def.
ν_1	1746	C-O str.
ν_2	2766	C-H sym.
ν_3	2843	C-H asym.

6.2.8 IR-Absorptionsspektrum von Phosgen

Das Spektrum von Phosgen wird von der asymmetrischen C-Cl-Streckschwingung um 850 cm^{-1} dominiert.

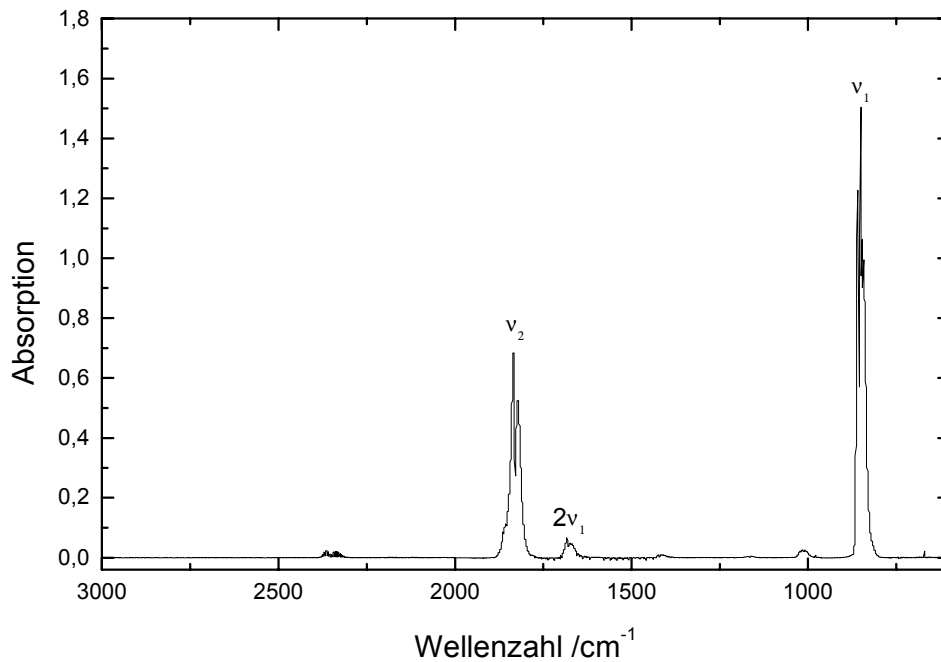


Abb. 6-8: IR-Absorptionsspektrum von Phosgen. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Das gemessene Spektrum, das in der oben stehenden Abbildung gezeigt ist, stimmt sehr gut mit dem von *Nielsen et al.* [1952] gemessenen Spektrum überein.

Tabelle 6-22: Zuordnung der Schwingungen von Phosgen.

Schwingung	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungsform
ν_1	845	C-Cl asym.
ν_2	1827	C=O str.
$2\nu_2$	1698	C-Cl def.

6.2.9 IR-Absorptionsspektrum von Formylchlorid

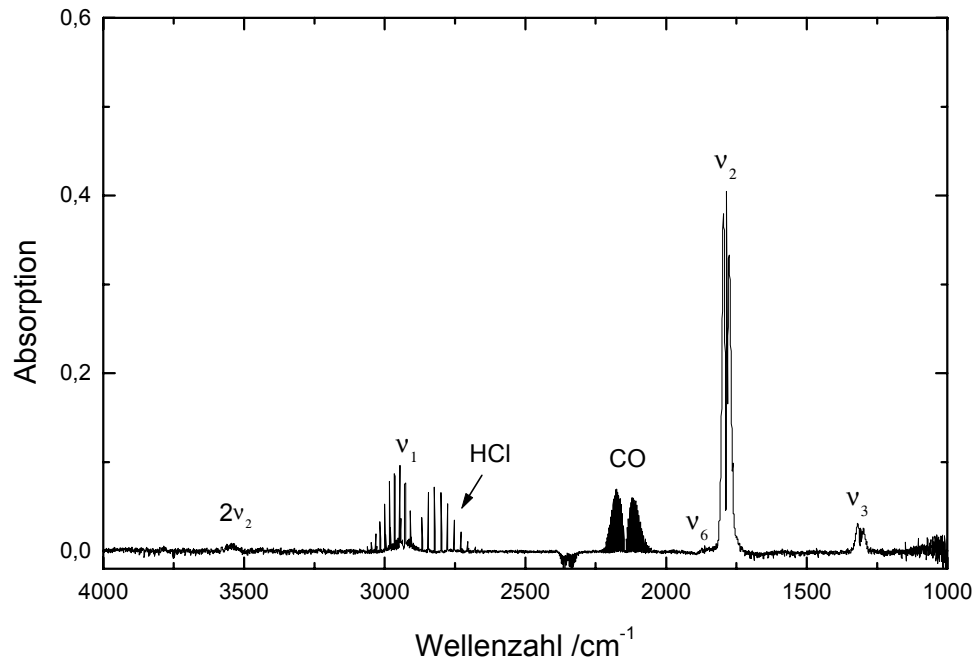


Abb. 6-9: IR-Absorptionsspektrum von Formylchlorid. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Das Spektrum von Formylchlorid wird durch die C=O-Streckschwingung dominiert. Die C=O-Streckschwingung liegt allerdings bei kleineren Wellenzahlen als die von Phosgen. Im Spektrum sind außerdem Spuren von Kohlenmonoxid (2100 cm^{-1}) und Chlorwasserstoff (2860 cm^{-1}), die aus dem Zerfall von Formylchlorid stammen, zu erkennen. Das gemessene Spektrum ist deckungsgleich mit den in der Literatur bekannten Spektren [Libuda et al., 1990 und Hisatsune und Heicklen, 1973]. Es können die folgenden Schwingungen zugeordnet werden.

Tabelle 6-23: Zuordnung der Schwingungen von Formylchlorid.

Schwingung	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungsform
ν_1	2934	C-H str..
ν_2	1723	C=O str.
$2\nu_3$	1307	C-H def.
ν_2	1932	out of plane

6.2.10 IR-Absorptionsspektrum von Ameisensäure

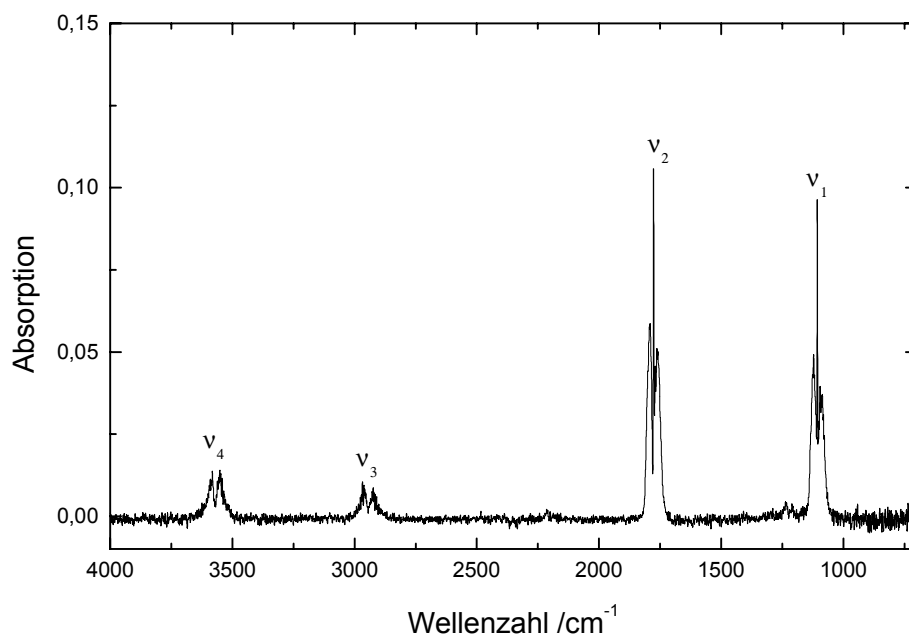


Abb. 6-10: IR-Absorptionsspektrum von Ameisensäure. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Das gemessene Spektrum, das in der oben stehenden Abbildung gezeigt ist, stimmt sehr gut mit dem von *Bonner und Hofstadter* [1938] gemessenen Spektrum überein.

Tabelle 6-24: Zuordnung der Schwingungen von Ameisensäure.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
ν_1	1105	C-O str.
ν_2	1776	C=O str.
ν_3	2921	C-H str.
ν_4	3569	OH str.

6.2.11 IR-Absorptionsspektrum von Chloracetylchlorid

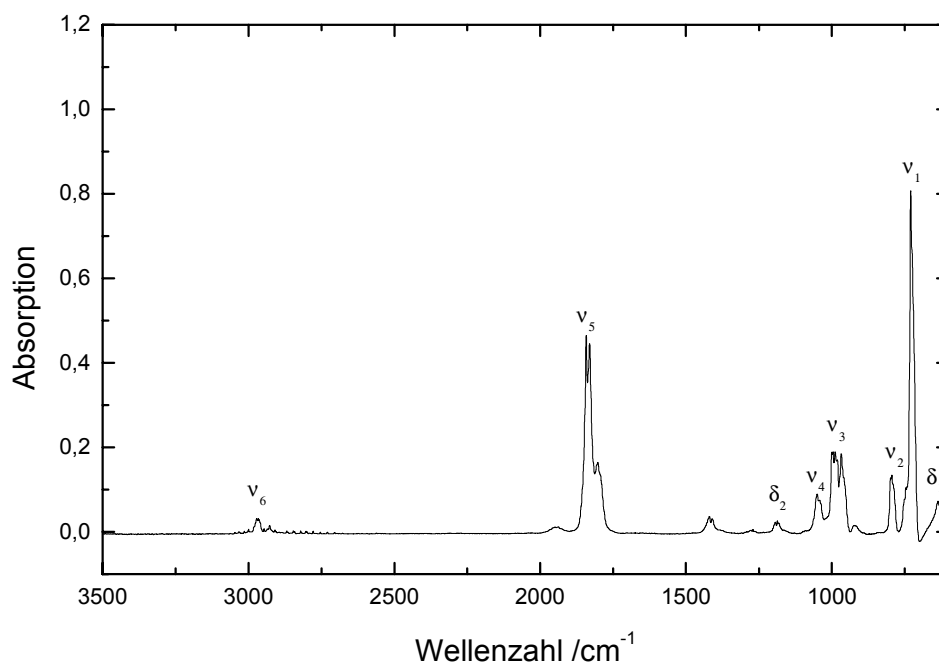


Abb. 6-11: IR-Absorptionsspektrum von Chloracetylchlorid. Experimentelle Bedingungen: $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000 \text{ mbar}$.

Das vorliegende Spektrum von Chloracetylchlorid ist widerspruchsfrei mit dem von *Pouchert* [1975] gemessenen Spektrum. In der unten stehende Tabelle werden die einzelnen Schwingungen aufgeführt.

Tabelle 6-25: Zuordnung der Schwingungen von Chloracetylchlorid.

Schwingung	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungsform
ν_1	745	C-Cl asym.
ν_2	801	C-Cl sym.
ν_3	989	O=C-Cl sym.
ν_4	1050	O=C-Cl def.
δ_2	1190	C-H def.
ν_5	1802	C=O str.
ν_6	2970	C-H str.

6.2.12 IR-Absorptionsspektrum von Dichloracetylchlorid (DCAC)

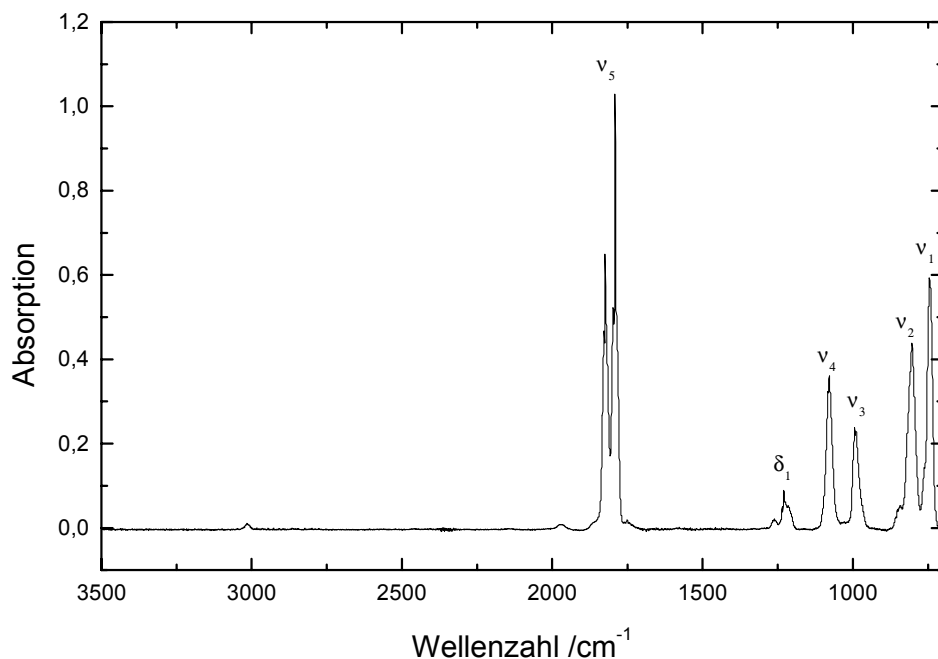


Abb. 6-12: IR-Absorptionsspektrum von Dichloracetylchlorid. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

Die einzelnen Schwingungen sind identisch zu dem Spektrum von *Pouchert* [1975]. Eine Zuordnung der Schwingungen ist somit möglich. Im Gegensatz zu Trichloracetylchlorid besitzt Dichloracetylchlorid bei 1226 cm^{-1} eine C-H-Deformationsschwingung.

Tabelle 6-26: Zuordnung der Schwingungen von Dichloracetylchlorid.

Schwingung	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungsform
ν_1	740	C-Cl asym.
ν_2	800	C-Cl sym.
ν_3	993	O=C-Cl sym.
ν_4	1076	O=C-Cl def.
δ_1	1226	C-H def.
ν_5	1802	C=O str.

6.2.13 IR-Absorptionsspektrum von Trichloracetylchlorid (TCAC)

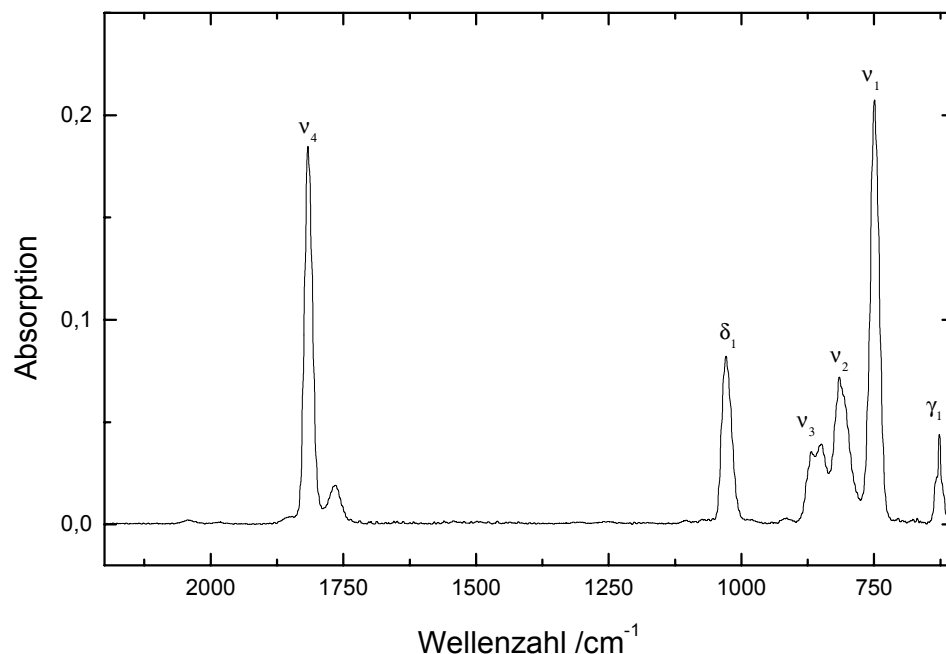


Abb. 6-13: IR-Absorptionsspektrum von Trichloracetylchlorid bei einem Druck 1000 mbar und einer Temperatur von 295 K.

Das Spektrum von Trichloracetylchlorid wird beherrscht durch die C-Cl-Streckschwingung zwischen 700 und 900 cm^{-1} , sowie durch die C=O-Streckschwingung um 1812 cm^{-1} . Das vorliegende Spektrum weist keinen Widerspruch zu dem Literaturspektrum [Pouchert, 1975] auf. Die verschiedenen Schwingungen werden in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 6-27: Zuordnung der Schwingungen von Trichloracetylchlorid.

Schwingung	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungsform
γ_1	626	C-Cl def.
ν_1	745	C-Cl asym.
ν_2	811	C-Cl sym.
ν_3	844	C-Cl sym.
δ_1	1028	C=O def.
ν_4	1812	C=O str.

6.2.14 IR-Absorptionsspektrum von Dimethylether

Das Spektrum von Dimethylether wird hauptsächlich durch die C-H- und die C-O-Streckschwingung bestimmt.

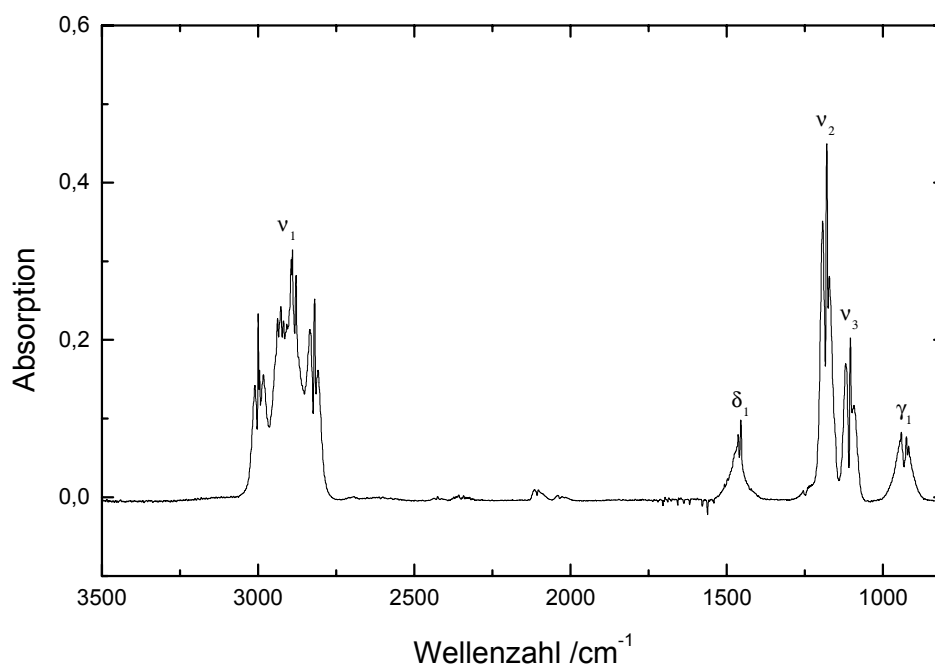


Abb. 6-14: IR-Absorptionsspektrum von Dimethylether. Experimentelle Bedingungen: $T = 295\text{ K}$, $p_{\text{ges.}} = 1000\text{ mbar}$.

In guter Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten Spektrum [Pouchert, 1975] können die Schwingungen zugeordnet werden.

Tabelle 6-28: Zuordnung der Schwingungen von Dimethylether

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
ν_1	2890	C-H str.
δ_1	1470	CC-H def.
$\nu_3+\nu_2$	1120	C-O str.
γ_1	901	CCH def.

6.2.15 IR-Absorptionsspektrum von Ethan

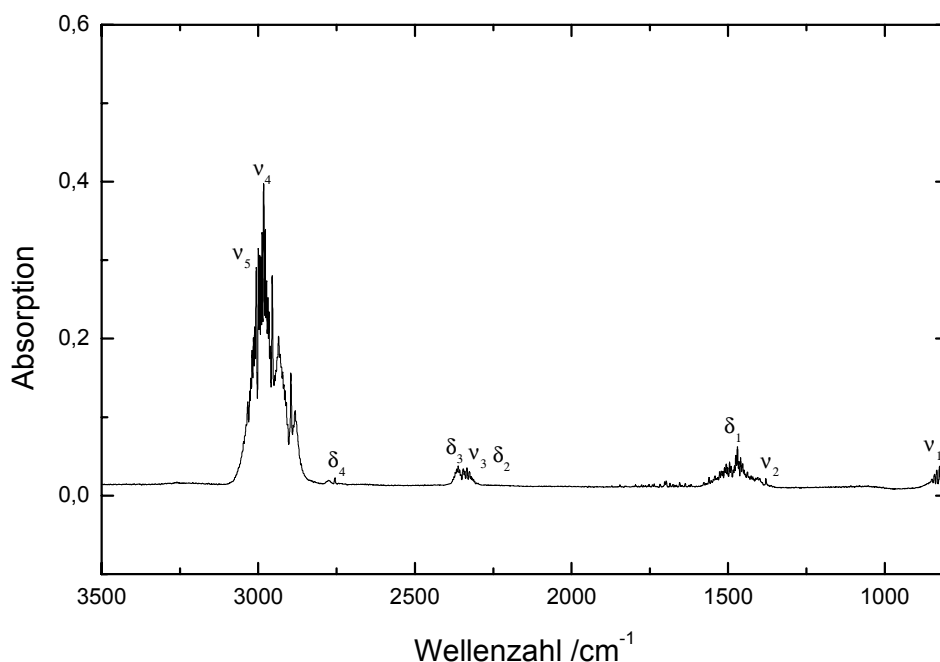


Abb. 6-15: IR-Absorptionsspektrum von Ethan bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar und einer Temperatur von 295 K.

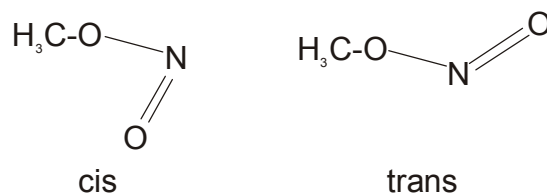
Die Zuordnung der Schwingung erfolgte in Konsens mit der Literatur [Crawford *et al.*, 1938]. Die einzelnen Schwingungen von Ethan werden in Tabelle 2-16 präsentiert.

Tabelle 6-29: Zuordnung der Schwingungen von Ethan.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform
v ₁	817	bending
v ₂	1378	CH ₃ def.
δ ₁	1486	CH ₃ def.
δ ₂	2234	CH ₃ def.
v ₃	2303	CH ₃ def.
δ ₃	2663	C-C str.
δ ₄	2755	CH ₃ def.
v ₄	2892	CH str.
v ₅	2955	CH str.

6.2.16 IR-Absorptionsspektrum von Methylnitrit

Methylnitrit liegt in den Konformationen *cis* und *trans* vor, die sich im IR-Spektrum anhand ihrer Absorptionsbanden identifizieren lassen.



Das Spektrum wird durch die N=O-Oberschwingungen und die N-O-Streckschwingungen dominiert. Das gemessene Spektrum, das in der folgenden Abbildung zu sehen ist, stimmt mit dem von *Ghosh und Günthard* [1981] gemessenen Spektrum überein.

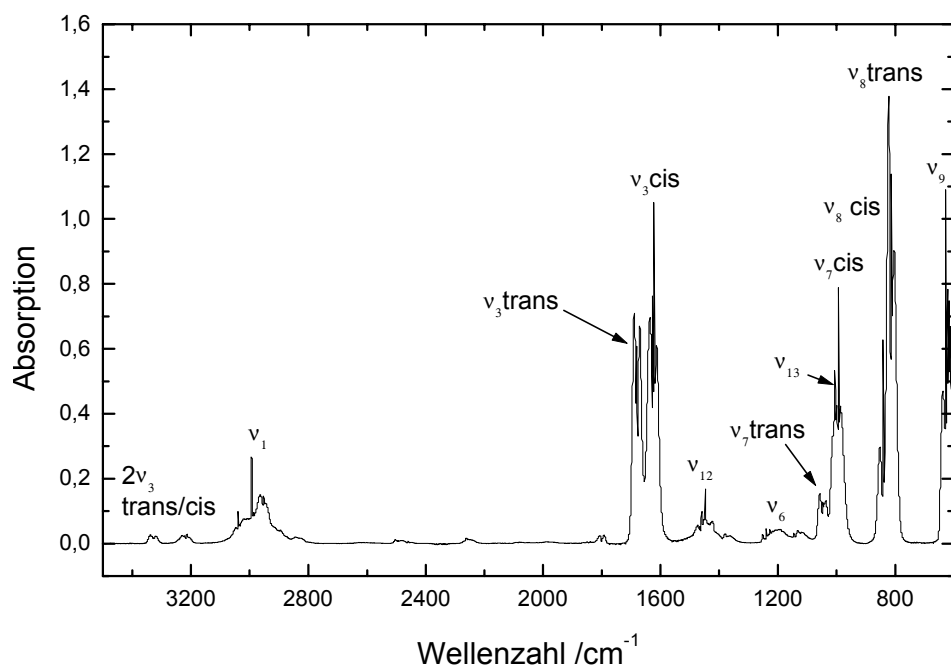


Abb. 6-16: IR-Spektrum von Methylnitrit. Experimentelle Bedingungen: T = 295 K, $p_{\text{ges.}}$ = 1000 mbar.

Die Zuordnung der einzelnen Schwingungen ist im Einklang mit dem Spektrum *Ghosh und Günthard* [1981].

Tabelle 6-30: Zuordnung der Schwingungen von cis- und trans-Methylnitrit.

Schwingung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungsform	Zuordnung
2v ₃	3327	N=O str.	<i>trans</i>
2v ₃	3221	N=O str.	<i>cis</i>
v ₁	3038	C-H sym. str.	<i>cis</i>
v ₁	2993	C-H asym. Str.	<i>cis</i>
v ₁	2921	C-H sym. str.	<i>trans</i>
v ₃	1678	N=O str.	<i>trans</i>
v ₃	1620	N=O str.	<i>cis</i>
v ₄	1463	CH ₂ sym. def.	<i>cis</i>
v ₄	1458	CH ₂ sym. def.	<i>cis</i>
v ₁₂	1445	CH ₂ asym. def.	<i>cis</i>
v ₆	1240	CH ₃ in-plane rocking	
v ₇	1046	C-O str.	<i>trans</i>
v ₁₃	1004	CH ₃ out-of-plane rocking	
v ₇	991	C-O str.	<i>cis</i>
v ₈	841	N-O str.	<i>cis</i>
v ₈	812	N-O str.	<i>trans</i>
v ₉	628	ONO str.	<i>cis</i>

6.3 Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten

Tabelle 6-31: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von Vinylchlorid mit OH-Radikalen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
Vinylchlorid	1642 - 1555	$1,17 \cdot 10^{-17}$
Formylchlorid	1916 - 1692	$1,21 \cdot 10^{-17}$
Formaldehyd	3197 - 2501	$1,13 \cdot 10^{-17}$
Ameisensäure	1831 - 1694	$2,09 \cdot 10^{-17}$
CO	2178 - 2174	*1

*1 $B = 1,6 \cdot 10^{16} \cdot [\text{CO}] - 4,62 \cdot 10^{-33} \cdot [\text{CO}]^2 \text{ cm}$ [Breil, 1996].

Tabelle 6-32: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von Vinylchlorid mit Chloratomen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
Vinylchlorid	1642 - 1555	$1,08 \cdot 10^{-18}$
Formylchlorid	1916 - 1692	$1,21 \cdot 10^{-17}$
Chloracetylchlorid	1875 - 1759	$1,16 \cdot 10^{-17}$
CO	2178 - 2174	*1

*1 $B = 1,6 \cdot 10^{16} \cdot [\text{CO}] - 4,62 \cdot 10^{-33} \cdot [\text{CO}]^2 \text{ cm}$ [Breil, 1996].

Tabelle 6-33: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
1,1-Dichlorethen	1118 - 1042	$5,3 \cdot 10^{-18}$
Phosgen	1881 - 1779	$1,21 \cdot 10^{-17}$
Formaldehyd	2804 - 2799	$7,95 \cdot 10^{-21}$
Ameisensäure	1831 - 1694	$2,09 \cdot 10^{-17}$
Chloracetylchlorid	1875 - 1759	$1,16 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 6-34: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit Chloratomen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
1,1-Dichlorethen	1118 - 1042	$5,3 \cdot 10^{-18}$
Phosgen	1881- 1779	$1,21 \cdot 10^{-17}$
Chloracetylchlorid	1875 - 1759	$1,16 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 6-35: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von *E*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	3126 - 3061	$6,58 \cdot 10^{-19}$
<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	3117 - 3038	$7,32 \cdot 10^{-19}$
Formylchlorid	1910 - 1692	$1,21 \cdot 10^{-17}$
CO	2178 - 2174	*1
Ameisensäure	1831 - 1694	$2,09 \cdot 10^{-17}$

*1 $B = 1,6 \cdot 10^{16} \cdot [\text{CO}] - 4,62 \cdot 10^{-33} \cdot [\text{CO}]^2 \text{ cm}$ [Breil, 1996].

Tabelle 6-36: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von *Z*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	3117 - 3038	$7,32 \cdot 10^{-19}$
<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	3126 - 3061	$6,58 \cdot 10^{-19}$
Formylchlorid	1910 - 1692	$1,21 \cdot 10^{-17}$
CO	2178 - 2174	*1
Ameisensäure	1831 - 1694	$2,09 \cdot 10^{-17}$

*1 $B = 1,6 \cdot 10^{16} \cdot [\text{CO}] - 4,62 \cdot 10^{-33} \cdot [\text{CO}]^2 \text{ cm}$ [Breil, 1996].

Tabelle 6-37: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von Z-1,2-Dichlorethen mit Chloratomen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
Z-1,2-Dichlorethen	3117 - 3038	$7,32 \cdot 10^{-19}$
E-1,2-Dichlorethen	3126 - 3061	$6,58 \cdot 10^{-19}$
Formylchlorid	1910 - 1692	$1,21 \cdot 10^{-17}$
CO	2178 - 2174	*1
Phosgen	1881 - 1779	$1,21 \cdot 10^{-17}$

*1 $B = 1,6 \cdot 10^{16} \cdot [\text{CO}] - 4,62 \cdot 10^{-33} \cdot [\text{CO}]^2 \text{ cm}$ [Breil, 1996].

Tabelle 6-38: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von Trichlorethen mit OH-Radikalen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
Trichlorethen	3113 - 3076	$5,15 \cdot 10^{-19}$
Phosgen	1881 - 1779	$1,21 \cdot 10^{-17}$
Formylchlorid	1916 - 1692	$1,22 \cdot 10^{-17}$
Ameisensäure	1831 - 1694	$1,70 \cdot 10^{-17}$
Dichloracetylchlorid	1846 - 1761	$1,13 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 6-39: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von Trichlorethen und Cl-Atomen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
Trichlorethen	3113 - 3076	$5,15 \cdot 10^{-19}$
Phosgen	1881 - 1779	$1,21 \cdot 10^{-17}$
Dichloracetylchlorid	1846 - 1761	$1,13 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 6-40: Integrationsgrenzen und integrale Absorptionskoeffizienten von Edukten und Produkten der Reaktion von Tetrachlorethen und Chloratomen.

Substanz	Integrationsgrenzen /cm ⁻¹	Integraler Absorptionskoeffizient /cm
Tetrachlorethen	939,2 – 880,4	1,04 · 10 ⁻¹⁷
Phosgen	1881 - 1779	1,21 · 10 ⁻¹⁷
Trichloracetylchlorid	1879 - 1720	1,59 · 10 ⁻¹⁷

6.4 Verwendete Konzentrationen

Tabelle 6-41: Konzentrationen, die bei den mechanistischen Untersuchungen der Reaktion von *E*-1,2-Dichlorethen mit OH-Radikalen verwendet wurden.

Substanz	Konzentration /cm ⁻³
Methylnitrit	1,0 · 10 ¹⁵
<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	1,1 · 10 ¹⁵
Synthetische Luft	2,5 · 10 ¹⁶ – 2,5 · 10 ¹⁹

6.5 Verwendete Referenzsubstanzen und Geschwindigkeitskonstanten

Dimethylether:

$k_{\text{Ref. + OH}} = (1,04 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-(372 \pm 33)K/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Tully und Droege, 1987].

$k_{\text{Ref. + Cl}} = (1,90 \pm 0,9) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Jenkin et al., 1993].

Ethan:

$k_{\text{Ref. + Cl}} = 7,7 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-(90 \pm 90)K/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al., 1997].